



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**EXOTERMNÍ INTERMETALICKÉ SMĚSI, JEJICH  
PŘÍPRAVA A HODNOCENÍ**

THE PREPARATION AND EVALUATION OF INTERMETALLIC EXOTHERMIC METALLIC BLENDS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Pavel Mynářčík**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**

**BRNO 2019**

# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství  
Student: **Bc. Pavel Mynářčík**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Materiálové inženýrství  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## Exotermní intermetalické směsi, jejich příprava a hodnocení

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Při vzniku intermetalických fází (typicky aluminidů) dochází k uvolňování výrazného množství tepla. Navrhovaná práce by se měla zabývat ověřením, zda je reálné navrhnout takové aplikace, ve kterých by se intermetalické reakce použily jako rychlý zdroj tepla a dále navrhnout vhodný systém a připravit ho.

### Cíle diplomové práce:

Literární studie na téma materiálových aplikací aluminotermických a intermetalických reakcí.  
Volba systému vhodného pro přípravu exotermických směsí v malém množství.  
Experimentální příprava zvolené exotermní směsi a její charakteristika z hlediska mikrostrukturního i kalorimetrická charakteristika probíhajících reakcí.

### Seznam doporučené literatury:

GUPTA, C. K. Chemical metallurgy: principles and practice. Cambridge: Wiley-VCH, c2003. ISBN 9783527303762.

FISCHER, S. and M. GRUBELICH. A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications. In: 32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit [online]. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996, 1996-07-22, s. - [cit. 2018-11-14]. DOI: 10.2514/6.1996-3018. Dostupné z: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.1996-3018>

EL-ESKANDARANY, M. S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. Elsevier, 2015.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Při exotermických reakcích dochází k uvolnění velkého množství tepla, které lze dále využít pro další aplikace, jako je ohřev látek, iniciace chemické reakce nebo vytvoření svarového spoje. V první části diplomové práce je obsažena literární rešerše, která se zabývá termodynamickými a termochemickými aspekty exotermních reakcí, dále mapuje exotermní systémy používané v současné technologické praxi (termitické práškové směsi a exotermní intermetalická fólie NanoFoil), uvádí přehled intermetalických systémů a jejich vlastností a možnosti výroby exotermních směsí pomocí práškové metalurgie. Na základě poznatků z literární rešerše je v experimentální části zvolen systém Ni-Al a navrženy podmínky mletího procesu práškové metalurgie pro výrobu exotermní práškové směsi. Celkem 18 vzorků experimentální práškové směsi bylo podrobeno analýzám chemického složení XRD a EDS, byla vyhodnocena morfologie částic na skenovacím elektronovém mikroskopu a pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla určena teplota iniciace exotermní intermetalické reakce. Slinovacím procesem Spark plasma sintering (SPS) byl zhotoven vzorek intermetalického masivního materiálu.

### **Klíčová slova**

Prášková metalurgie, exotermní směsi, intermetalická reakce, NiAl, termity

## **ABSTRACT**

During exothermic reactions a significant amount of heat is released. This heat can be further utilized for heating up chemical substances, chemical reaction initiation or welding. The first part of this thesis contains survey of thermodynamics and thermochemistry of exothermic reactions, overview of commonly used exothermic processes as thermites and NanoFoil, summary of intermetallic systems and possibilities of powder metallurgy as a fabrication process of exothermic powder blends. Based on the survey part is designed experimental powder blend obtained by powder metallurgy. 18 powder samples were analysed; chemical composition was obtained by XRD and EDS analysis, on scanning electron microscope the morphology of powder particles was evaluated and by differential scanning calorimetry (DSC) the temperature of exothermic intermetallic reaction was determined. Furthermore a bulk intermetallic sample was sintered by spark plasma sintering process (SPS).

### **Key words**

Powder metallurgy, exothermic blends, intermetallic reaction, NiAl, thermites

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

MYNARČÍK, Pavel. *Exotermní intermetalické směsi, jejich příprava a hodnocení*. Brno, 2019. 50 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně dle pokynů vedoucího diplomové práce s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

---

V Brně

---

Pavel Mynarčík

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji tímto doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

# OBSAH

ÚVOD.....	10
1 Termodynamika exotermních směsí.....	11
1.1 Způsoby dodání tepla.....	11
1.2 Reakční teplo.....	11
2 Binární intermetalické sloučeniny.....	13
2.1 Aluminidy.....	13
2.2 Binární systém Ni-Al.....	13
2.3 Binární systém Fe-Al.....	15
2.4 Binární systém Ti-Al.....	17
3 Exotermní kovové směsi.....	18
3.1 NanoFoil®.....	18
3.2 Termitické směsi.....	20
4 Technologie přípravy kovových prášků a jejich směsí.....	22
4.1 Výroba kovových prášků a směsí.....	22
4.1.1 Mletí.....	22
4.1.2 Rozprašování tekutého kovu.....	24
4.2 Oxidace práškových směsí.....	25
4.3 Kompaktování.....	26
4.3.1 Procesy při kompaktování.....	27
4.3.2 Lisování v matrici.....	27
4.3.3 Izostatické lisování.....	28
4.4 Spark Plasma Sintering (SPS).....	29
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
5.3 Volba experimentálního materiálu.....	31
5.4 Postup experimentu.....	32
5.5 Parametry 1. mlecí sekvence.....	33
5.6 Parametry 2. mlecí sekvence.....	33
5.7 Metody vyhodnocení vzorků.....	34
5.8 Vyhodnocení vzorků.....	34
5.8.2 1. mlecí sekvence.....	34
5.8.3 Analýza vzorku 3B.....	37
5.8.4 2. mlecí sekvence.....	39
5.8.5 Analýza vzorku 7B.....	42
5.8.6 Analýza vzorku 1C.....	44
5.8.7 Ověření exotermičnosti práškové směsi.....	47
5.8.8 Shrnutí výsledků mlecího experimentu.....	48
5.8.9 Analýza vzorku SPS.....	48
DISKUSE.....	50
ZÁVĚR.....	53



SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	54
------------------------------	----

## ÚVOD

Silně exotermní látky jsou v technické praxi velmi dobře známé a zavedené, přičemž jednou z prvních exotermních směsí se stal střelný prach. Pro neexplozivní aplikace jsou rozšířené látky známé pod pojmem termity, které poskytují velké množství tepla, jenž je předáváno kontinuálně svému okolí. Při exotermické termitické reakci dochází k oxidačně-redukčním pochodům mezi vstupními látkami, které vedou ke vzniku čistého kovu a stabilní oxidické sloučeniny. Termitická reakce dosahuje teploty až 2 500 °C, avšak pro iniciaci reakce je zapotřebí také určité množství tepla dodat, přičemž teplota, které je nutné dosáhnout, není nikterak nízká – běžně se pohybuje kolem 1 000 °C. Po termitické reakci je navíc nutné odstranit vzniklou oxidickou strusku.

Přestože intermetalické sloučeniny se pro své unikátní vlastnosti za vysokých teplot využívají zejména jako konstrukční materiál či povrchové vrstvy, lze je použít i jako rychlý zdroj tepla. Vznik intermetalických sloučenin totiž také doprovází exotermní reakce, při které se sice zpravidla neuvolní tak velké množství tepla, jako u termitické reakce, ale na druhou stranu pro iniciaci intermetalické reakce není zapotřebí dosahovat tak vysokých teplot. To představuje značný nárůst komfortu při používání exotermních směsí. Příkladem takové aplikace je materiál NanoFoil®, tenká fólie vyrobená ze střídajících se vrstev elementárního hliníku a niklu, která je standardně v nezreagovaném stavu. Při dodání aktivační energie, pro což dostačuje i přiložení napětí z 9V baterie, proběhne velmi rychlá exotermní reakce za vzniku intermetalika NiAl. Tato fólie se však vyrábí technologicky náročnějším postupem, čímž je fyzikální depozice z plynné fáze (PVD).

V rámci diplomové práce bylo ověřováno, zda-li je možné vyrobit exotermní intermetalickou směs pomocí technologie práškové metalurgie. Tato technologie dovoluje výrobu práškových směsí z materiálů i jinak obtížně slučitelných a její technologie je poměrně dobře zvládnutelná. Výslednou práškovou směs lze navíc zkompatovat do požadovaného tvaru a usnadnit tak například dávkování či použít tvarovanou práškovou směs ve formě peletek či patron, umístěných tak, že při reakci vytvoří svar součástí v těžko přístupném místě v rámci konstrukce, případně při svařování malých součástí v odlehlých pracovištích bez možnosti zajištění náročné svařovací techniky.

# 1 TERMODYNAMIKA EXOTERMNÍCH SMĚSÍ

## 1.1 Způsoby dodání tepla

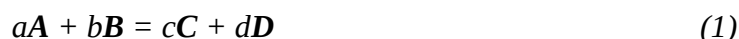
Mnohé technologické postupy probíhají za zvýšené teploty a je zapotřebí do daného systému dodat teplo, ať už za účelem samotné syntézy surovin, vytvoření svarového spoje, zlepšení mechanických vlastností, změny vnitřního uspořádání látky či z jiných důvodů. Existují různé způsoby dodání tepla, v zásadě je lze rozdělit do dvou kategorií – dodání tepla do systému z vnějšího prostředí a uvolněním tepla chemickou reakcí složek systému. Konvenční způsoby dodání tepla z okolí do pracovní soustavy zahrnují například teplo získané z elektrické energie, tzv. elektrické teplo. Do této kategorie spadají technologie jako odporový ohřev (topná odporová tělesa), ohřev obloukovým výbojem (obloukové pece), plasmový ohřev (plasmové hořáky), ohřev elektromagnetickou indukcí, dielektrický ohřev, mikrovlnný ohřev, ohřev pomocí infrazářičů. Mezi zdroje elektrického tepla se řadí i technologie jako ohřev elektronovým paprskem nebo laserový ohřev, u kterých k ohřevu dochází přijímáním energie z koncentrovaného svazku elektronů, resp. fotonů, avšak primárním zdrojem pro vytvoření takového energetického svazku je opět dodání elektrické energie pro excitaci částic ze zdroje. Další možností ohřevu je dodání mechanické práce například třením (frikční svařování) nebo klasický způsob ohřevu plamenem.

Druhou možností ohřevu představují takové postupy, kdy dojde k uvolnění energie uložené v chemických vazbách složek soustavy. Nedochozí tedy k přijímání tepla z okolí soustavy, ale teplo pochází z chemické reakce složek soustavy. Takto uvolněná energie se zpravidla projevuje jako teplo, které ohřívá danou soustavu, a děj lze označit jako exotermický. Typickými zástupci exotermických reakcí jsou oxidačně-redukční pochody mezi oxidy prvků s nižší afinitou ke kyslíku a kovovými prvky s vyšší afinitou ke kyslíku; takový děj se nazývá termitická reakce. Další významnou skupinu exotermních reakcí, kterých se účastní technicky významné kovy, představují intermetalické reakce. Při intermetalické reakci dochází k vytvoření intermetalické sloučeniny vzájemnou reakcí dvou kovových prvků a tento proces je provázen uvolněním reakčního tepla.

## 1.2 Reakční teplo

Je to teplo, které při chemické reakci systém uvolní (exotermická reakce) nebo přijme (endotermická reakce). Pro tuto diplomovou práci dále uvažujeme reakční teplo exotermických reakcí, při kterých dochází ke slučování reaktantů za vzniku produktů. Vzhledem k tomu, že velká část chemických reakcí probíhá za konstantního tlaku, lze výpočet reakčního tepla charakterizovat pomocí změny entalpie. Při výpočtu změny entalpie je zapotřebí brát v úvahu několik podmínek. Výpočty jsou vždy vztaženy na tzv. standardní podmínky, to znamená stav při konstantním tlaku 101 325 Pa a konstantní teplotě (ta je daná konkrétními případy, často se ale volí hodnota 298,15 K). Dále je důležité vždy vycházet z konkrétní rovnice chemické reakce a neopomenout stechiometrické poměry látek účastnících se reakce. Zároveň platí první a druhý termochemický zákon. První termochemický zákon (též Laplaceův-Lavoisierův zákon) říká, že: „Reakční teplo při průběhu vratné chemické reakce zleva doprava a ve směru opačném se liší jen znaménkem.“ [1]. Druhý termochemický zákon (též Hessův zákon) říká, že: „Celkové reakční teplo libovolné reakce je stejné bez ohledu na to, proběhne-li reakce najednou nebo po etapách.“ [1].

Při výpočtu reakčního tepla je uplatněn následující postup. Počátečním krokem je sestavení chemické rovnice reakce se správně vyčíslenými stechiometrickými koeficienty. Rovnice 1 znázorňuje obecnou chemickou rovnici se dvěma reaktanty a dvěma produkty:



$a, b, c, d$  – stechiometrické koeficienty látek **A, B, C, D**

**A, B** – reaktanty

**C, D** – produkty

Změnu entalpie pro slučovací exotermické reakce při standardních podmínkách  $\Delta H^0_{298}$  lze vyjádřit následujícím vztahem [2]:

$$\Delta H^0_T = \sum x \cdot (\Delta H^0_T)_{\text{produktů}} - \sum y \cdot (\Delta H^0_T)_{\text{reaktantů}} \quad (2)$$

$x$  – stechiometrické koeficienty produktů

$y$  – stechiometrické koeficienty reaktantů

$\Delta H^0_T$  – změna entalpie při teplotě  $T$  (J/mol)

$(\Delta H^0_T)_{\text{produktů}}$  – slučovací tepla produktů při teplotě  $T$  (J/mol)

$(\Delta H^0_T)_{\text{reaktantů}}$  – slučovací tepla reaktantů při teplotě  $T$  (J/mol)

Hodnoty slučovacích tepel jsou tabelované hodnoty, platné pro definované teploty.

Pro silně exotermní termitické a intermetalické směsi je charakteristická tzv. autopropagace reakce. To znamená, že po dosažení určité teploty – teploty vznícení – v lokálním objemu práškové směsi probíhá reakce dále do celého objemu prášku, aniž by bylo zapotřebí dále dodávat teplo. Tato teplota je pro intermetalické exotermní směsi většinou blízká teplotě tavení té složky systému s nižší teplotou tavení. Například pro intermetalika  $\text{Ni}_3\text{Al}$  a  $\text{Ti}_3\text{Al}$  je teplota vznícení přibližně 660 °C, což odpovídá teplotě tání čistého hliníku [3]. Má-li být docíleno snížení této teploty, tedy snížení množství energie potřebné k překročení aktivační bariéry, je třeba systém s nezreagovanými prášky uvést do vyššího energetického stavu a snížit tak aktivační bariéru. Toho lze dosáhnout například zvětšením vzájemného kontaktního povrchu částic mletím práškové směsi.

## 2 BINÁRNÍ INTERMETALICKÉ SLOUČENINY

Při volbě exotermní soustavy je třeba brát ohled na vzniklé produkty exotermické reakce. V případě, že je zvolen systém s intermetaliky, je třeba očekávat v místě reakce přítomnost těchto intermetalických fází, které se vyznačují specifickými vlastnostmi. V následujících řádcích jsou proto popsány charakteristiky vybraných binárních systémů s intermetalickými fázemi.

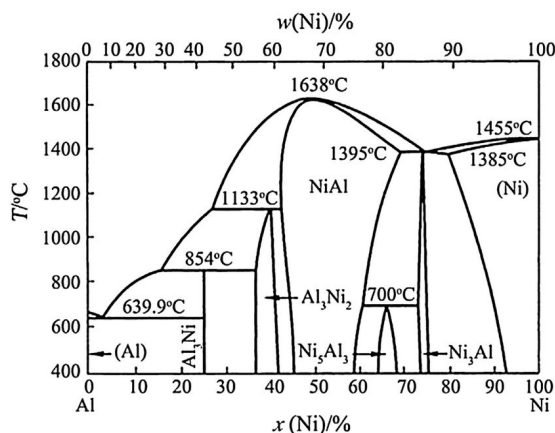
Binární intermetalickou sloučeninou se rozumí slitina dvou kovů, jejíž struktura a vlastnosti jsou odlišné od všech ostatních jednotlivých složek systému. Většinou je jejich chemické složení přesně dáno, vyznačují se specifickým uspořádáním atomů v krystalické mřížce. Ke vzniku intermetalické sloučeniny dochází za podmínky, že je překročena vzájemná rozpustnost složek ve formě tuhého roztoku [4].

### 2.1 Aluminidy

Aluminidy jsou tuhé roztoky hliníku a přechodných kovů, nejčastěji studované a v praxi užívané aluminidy představují sloučeniny binárních systémů Ni-Al, Fe-Al a Ti-Al. Tato intermetalika se vyznačují vhodnými vlastnostmi pro náročné aplikace za vysokých teplot, zejména vynikají žárupevností, creepovou odolností, korozivzdorností a také nižší hustotou v porovnání s niklovými superslitinami nebo korozivzdornými a žárupevnými oceli. Vývoj aluminidů je důležitý zejména pro letecký průmysl, pro který představují aluminidy díky svým výše uvedeným vlastnostem velmi slibný materiál. Jak známo, účinnost proudového motoru roste (mimo jiné) se zvyšující se teplotou spalín, proto je pro letecký průmysl klíčové používat na výrobu tepelně namáhaných součástí motoru, jako lopatky turbíny či trysky, materiály s vysokou tepelnou odolností. Kromě leteckého průmyslu se používají aluminidy i pro konstrukci parních turbín nebo řezných nástrojů [4]. Nutno podotknout, že pro dosažení požadovaných vlastností jsou dané aluminidy nezřídka ještě legovány, např. pomocí hafnia, chromu, molybdenu, zirkonu, boru a dalších prvků. Často se také při výrobě aluminidů uplatňuje směrová krystalizace, čímž lze dále zlepšit vlastnosti, například v systému TiAl se zvyšuje lomová houževnatost a mechanické vlastnosti za vysokých teplot [5].

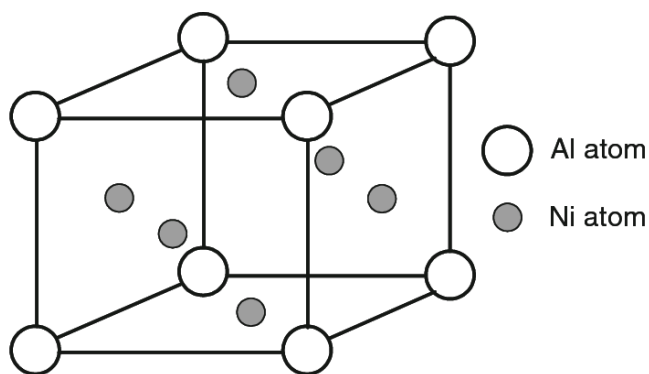
### 2.2 Binární systém Ni-Al

V binárním diagramu Ni-Al (viz Obr. 1) se vyskytují dvě technicky významné intermetalické fáze, NiAl a Ni<sub>3</sub>Al. Obě fáze jsou charakteristické svými výbornými mechanickými vlastnostmi za vysokých teplot, ať už se jedná o mez kluzu, odolnost vůči creepu nebo odolnost vůči korozi a oxidaci. Používají se ve formě bulkového materiálu a také povlakových vrstev.



Obr. 1 Binární fázový diagram systému Ni-Al [6]

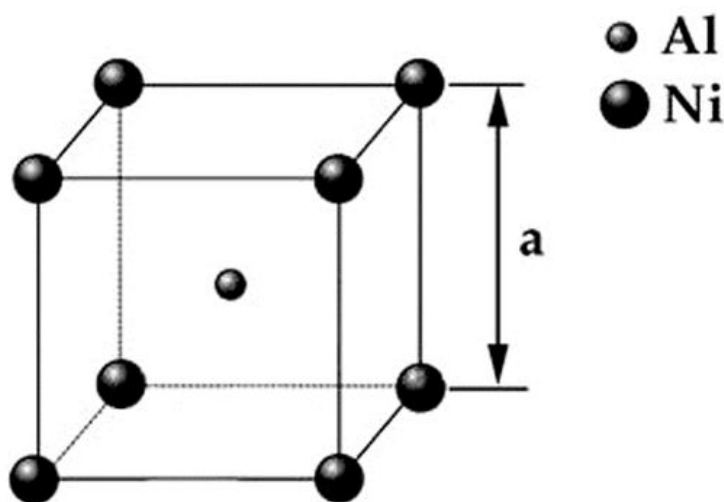
Intermetalikum  $\text{Ni}_3\text{Al}$  má krystalovou strukturu  $\text{L}_{12}$ , což je plošně středěná kubická mřížka s atomy hliníku v rozích a atomy niklu ve středech stěn jednotkové buňky (viz Obr. 2). Tato intermetalická fáze vykazuje anomálii meze kluzu, kdy se zvyšující se teplotou mez kluzu neklesá, ale naopak roste. Tento jev je spojován s nestabilitou šroubových dislokací ve skluzové rovině  $\{111\}$  při pokojové teplotě. S rostoucí teplotou mají dislokace tendenci ke skluzu do roviny  $\{100\}$  a v této rovině zůstanou zablokovány [7]. Obsah hliníku v  $\text{Ni}_3\text{Al}$  se pohybuje v rozmezí 13-28 hm. %, zbytek tvoří nikl, avšak v mnohých případech slouží  $\text{Ni}_3\text{Al}$  jako základ pro superslitiny. Typické vlastnosti intermetalika  $\text{Ni}_3\text{Al}$  jsou: hustota  $7,5 \text{ g/cm}^3$ , Youngův modul pružnosti  $179 \text{ GPa}$ , tepelná vodivost  $28,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a teplota tání  $1390^\circ\text{C}$ . Při exotermické reakci výchozích prášků za vzniku  $\text{Ni}_3\text{Al}$  se uvolní  $753 \text{ J/g}$  [25]. Nutno podotknout, že výsledné vlastnosti, především mechanické, jsou silně závislé na poměru hliníku a niklu v intermetaliku. Přidáním legur lze vlastnosti dále zlepšit, např. přidáním chromu lze potlačit náchylnost ke zkřehnutí v oxidační atmosféře, mikrolegování borem potlačuje riziko vodíkové křehkosti a zvyšuje houževnatost za pokojových teplot.



Obr. 2 Krystalová mřížka  $\text{L}_{12}$  intermetalika  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [8]

Intermetalikum  $\text{NiAl}$  má krystalovou mřížku  $\text{B}_2$ , jedná se o tělesně středěnou kubickou mřížku s atomy niklu v rozích a atomem hliníku ve středu jednotkové buňky (viz Obr. 3).  $\text{NiAl}$  dosahuje v porovnání s  $\text{Ni}_3\text{Al}$  lepších vlastností pro vysokoteplotní použití. Taví se při vyšší teplotě ( $1638^\circ\text{C}$ ), má vyšší tepelnou vodivost o hodnotě  $76 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , znatelně nižší hustotu ( $5,86 \text{ g/cm}^3$ ) a také lepší odolnost vůči oxidaci a korozi za vysokých teplot. Při exotermické reakci výchozích prášků se uvolní v porovnání s  $\text{Ni}_3\text{Al}$  také více energie –  $1380 \text{ J/g}$  [25]. Bohužel všechny uvedené výhody nemohou vyvážit několik zásadních nedostatků intermetalika  $\text{NiAl}$ , těmi jsou nízká lomová houževnatost za pokojových teplot a nízká

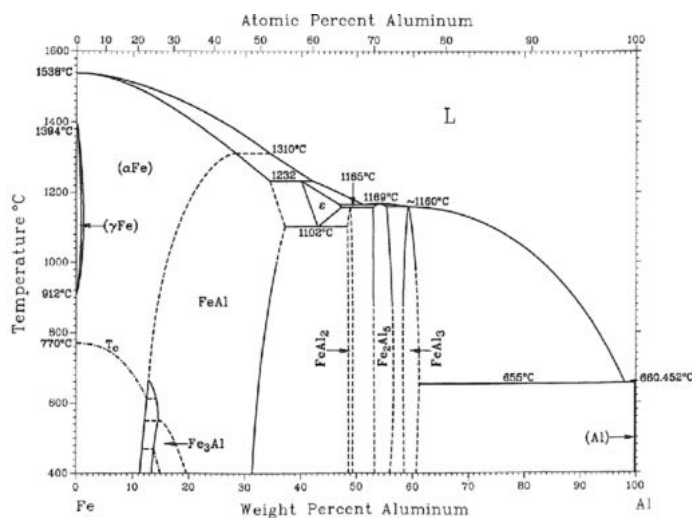
pevnost a creepová odolnost za vysokých teplot. Křehkolomové chování za pokojové teploty se projevuje zejména při tahovém zatížení, při jednoosém tlakovém zatížení byla uspokojivá houževnatost prokázána pouze u monokrystalů NiAl. Nízká houževnatost je způsobena pohybem dislokací při zatížení, kdy dominantní a preferovaný je skluz ve směru  $\langle 100 \rangle$ , narozdíl od pro BCC kovy běžnějšího směru  $\langle 111 \rangle$ . Nízký počet možných skluzových systémů tedy neumožňuje dostatečný pohyb dislokací, potřebný pro houževnaté chování intermetalika. Stejně tak se na nízké houževnatosti podílí sklon ke křehkému lomu po hranici zrn. Navíc při způsobu výroby práškovou metalurgií vzniká riziko křehkého lomu i při tlakovém zatížení vlivem oxidace prášku, kdy se kyslík usadí v intersticiálních polohách mřížky. U polykrystalického NiAl lze snížit riziko křehkého lomu po hranici zrn mikrolegováním borem [7]. Zvýšení houževnatosti a tažnosti za pokojové teploty lze docílit homogenizačním žháním a legováním prvky Fe, Cr nebo Co. Zvýšení pevnosti za vysokých teplot může napomoci např. vyztužení matrice pomocí vláken [9].



Obr. 3 Krystalová mřížka B2 intermetalika NiAl [10]

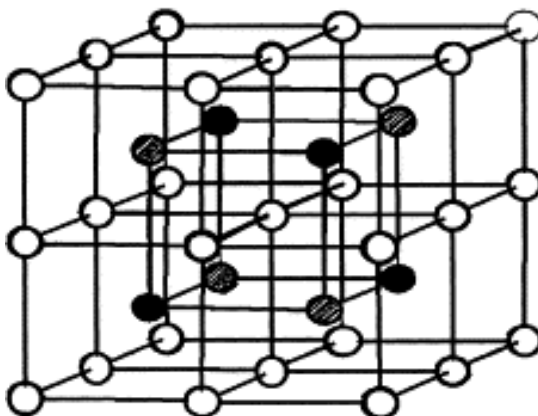
### 2.3 Binární systém Fe-Al

V binárním fázovém diagramu Fe-Al (viz Obr. 4) se nachází mnoho fází, nicméně technicky významné jsou pouze intermetalické fáze FeAl a Fe<sub>3</sub>Al. Tato intermetalika se vyznačují vysokou odolností vůči oxidaci a sulfidaci za vysokých teplot, nižší hustotou v porovnání se superslitinami a nízkou elektrickou vodivostí. Díky tomu, že jsou intermetalika produkována z hliníku a železa, což jsou rozšířené a dostupné suroviny, mohou se pochlubit také nižší cenou a spotřebou strategických surovin než intermetalika ze systémů Ni-Al a Ti-Al. Nevýhodou je prudký pokles pevnosti při teplotách nad 600 °C a nízká creepová odolnost, za pokojové teploty jsou intermetalika vlivem nízké tažnosti špatně tvařitelná a také mají sklon k vodíkové křehkosti. Uvedené nevýhody lze částečně eliminovat použitím legujících prvků, jejichž vliv je uveden dále [11]. Intermetalika FeAl a Fe<sub>3</sub>Al se díky své odolnosti vůči oxidaci a sulfidaci používají v prostředí s vysokým obsahem síry a vysokými teplotami, typicky hořáky a filtry v zařízeních pro zplynování uhlí, výfuky, retorty v pecích, kontejnery pro převoz roztavených solí či součásti plynových turbín [12].



Obr. 4 Binární fázový diagram systému Fe-Al [13]

Intermetalická fáze FeAl krystalizuje, stejně jako intermetalikum NiAl, v mřížce B2 a obsah hliníku se pohybuje v rozmezí 25 až 54 at. %. Teplota tání FeAl je 1 250 °C, hustota je díky většímu podílu hliníku poměrně nízká o hodnotě 5,56 g/cm<sup>3</sup>, Youngův modul pružnosti je přibližně 250 GPa [14]. Uvolněná energie při exotermické reakci dosahuje hodnoty 883 J/g [25]. Intermetalická fáze Fe<sub>3</sub>Al má mřížku D0<sub>3</sub> (viz Obr. 5), v rámci diagramu Fe-Al se vyskytuje v oblasti s obsahem 18,5 až 37 at. % Al. Teplota tání je 1 540 °C, hustota 6,72 g/cm<sup>3</sup>, Youngův modul pružnosti 141 GPa. Jako jedno z mála intermetalik vykazuje Fe<sub>3</sub>Al transformaci krystalové mřížky, při teplotě 550 °C dojde k přeměně z D0<sub>3</sub> na nedokonale uspořádanou mřížku B2. Tento jev není žádoucí při konstrukčních aplikacích, na druhou stranu je zajímavý pro studium přeměn v intermetalických fázích [15].



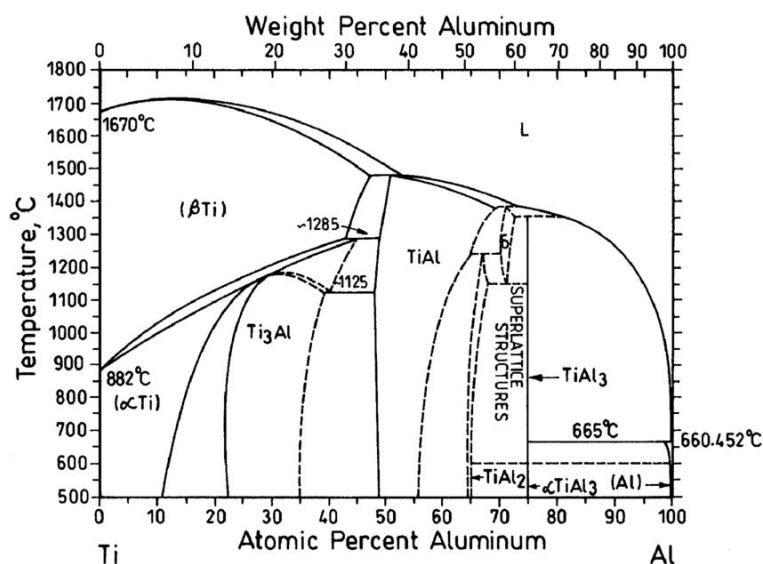
Obr. 5 Krystalová mřížka D0<sub>3</sub> intermetalika Fe<sub>3</sub>Al [16]

Jak již bylo zmíněno, negativní vlastnosti čistých aluminidů železa lze potlačit legováním. Zvýšení pevnosti a creepové odolnosti za vysokých teplot lze dosáhnout přísadami koherentních precipitátů niklu, jemně dispergovaných boridů a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mechanické vlastnosti lze také zvýšit dodatečným tepelným zpracováním. Přítomnost uhlíku má za následek vznik karbidu s perovskitovou strukturou, který vytváří vodíkovou past a potlačuje tak sklon k vodíkové křehkosti. Přidáním malého množství zirkonia, chromu nebo molybdenu vede k zjemnění zrna, což se pozitivně projevuje na slévateľnosti a tvařitelnosti [12].

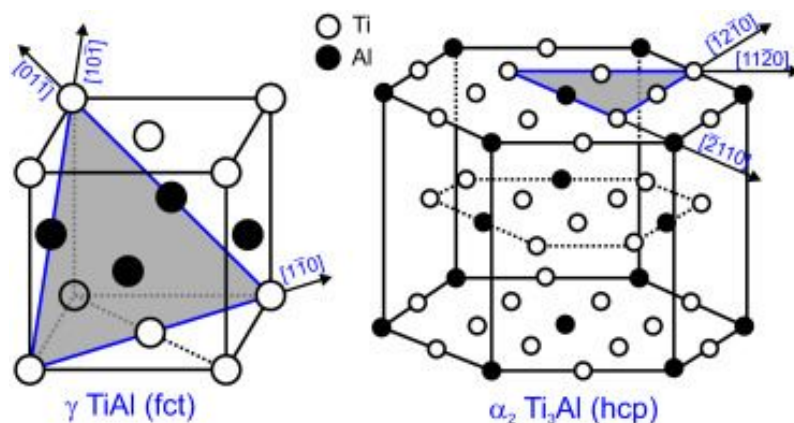


## 2.4 Binární systém Ti-Al

V binárním fázovém diagramu Ti-Al (viz Obr. 6) se, mimo dalších struktur, vyskytují dvě technicky významné intermetalické fáze – TiAl s mřížkou L1<sub>0</sub> a Ti<sub>3</sub>Al s mřížkou D0<sub>19</sub> (viz Obr. 7). Podobně jako aluminidy hliníku a železa dosahují aluminidy titanu výborných vysokoteplotních mechanických vlastností, pracovní teplota dosahuje hodnoty až 850 °C. Dále jsou rezistentní vůči oxidaci a korozi za vysokých teplot, kdy zůstávají stabilní až do 1 000 °C, dobře odolávají vysokoteplotnímu creepu a jsou ořezuvzdorné. Uvolněné teplo při exotermické reakci činí 1 004 J/g pro TiAl, resp. 577 J/g pro Ti<sub>3</sub>Al [25]. Díky velmi nízké hustotě (přibližně 4,0 g/cm<sup>3</sup>) a zároveň dostačující pevnosti za vysokých teplot se aluminidy titanu etablovaly v leteckém průmyslu jako rovnocenná alternativa k titanovým superslitinám, vyrábí se z nich např. lopatky turbín. Dále jsou využívány např. v automobilovém průmyslu ve spalovacích motorech (ventily, oběžná kola turbodmychadel). Stejně jako u intermetalik systémů Ni-Al a Fe-Al jsou uvedené kladné vlastnosti vykoupeny nízkou houževnatostí, křehkostí a špatnou tvařitelností za pokojových teplot, dá se tomu ale do určité míry předejít pomocí legování, především prvky Nb, Cr, B, W, Si [4, 17, 20].



Obr. 6 Binární fázový diagram systému Ti-Al [18]

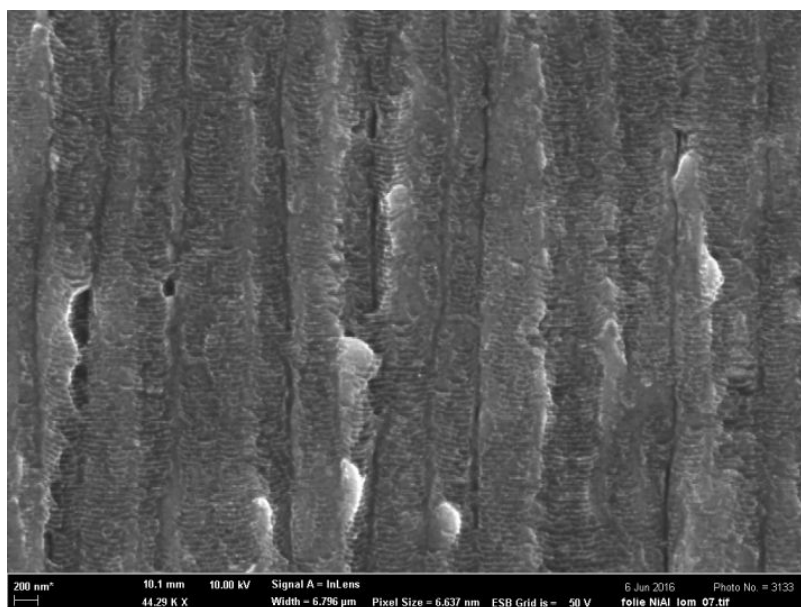


Obr. 7 Krystalová mřížka L10 pro TiAl (vlevo) a D019 pro Ti<sub>3</sub>Al (vpravo) [19]

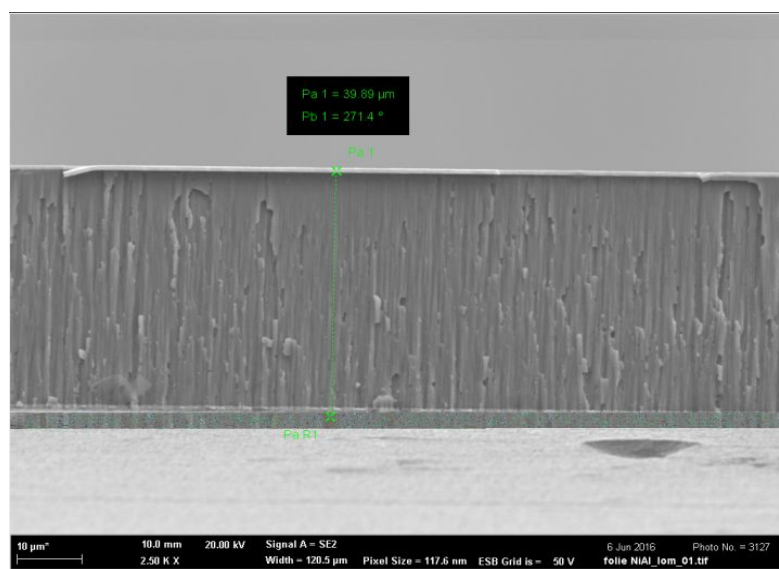
### 3 EXOTERMNÍ KOVOVÉ SMĚSI

#### 3.1 NanoFoil®

Referenčním materiálem pro návrh práškové směsi NiAl se stala fólie NanoFoil® od firmy Indium Corporation. Tato komerčně produkována fólie je dostupná v tloušťce od 40 do 100  $\mu\text{m}$ , pro účely studia mikrostruktury byla zvolena fólie o tloušťce 40  $\mu\text{m}$ . Jedná se o fólii, skládající se z mnoha alternujících nanovrstev niklu a hliníku. Rovnoměrného vrstvení je dosaženo použitím metody PVD (fyzikální depozice z plynné fáze). Tloušťka jednotlivých vrstev, naměřená na referenčním vzorku, byla přibližně 40 nm (viz Obr. 8), přičemž tloušťka celé fólie byla 39,89  $\mu\text{m}$  (viz Obr. 9).



Obr. 8 Střídající se vrstvy Ni a Al ve fólii NanoFoil®



Obr. 9 Průřez fólie NanoFoil®

Počet střídajících se vrstev niklu a hliníku je tedy ve fólii o tloušťce 40  $\mu\text{m}$  přibližně 1 000. Z vlastností fólie jsou významné zejména hodnoty množství uvolněného tepla během reakce, pohybující se v rozmezí 1 050 až 1 250 J/g, vysoká rychlost reakce až 10 m/s a maximální dosažená adiabatická teplota při reakci v rozmezí 1 400 až 1 600  $^{\circ}\text{C}$ . K aktivaci exotermní reakce dojde při vložení malého množství energie, dodané například elektrickým proudem, tepelným zdrojem nebo laserovým paprskem. Toto bylo experimentálně ověřeno, kdy při pokusu došlo k exotermické reakci po přiložení 9V baterie k fólii a také při zapálení pomocí plynového hořáku. Výrobce uvádí, že při vystavení fólie teplotám vyšším, než 200  $^{\circ}\text{C}$ , může dojít k samovznícení fólie. Při exotermní reakci dochází k transformaci vrstev niklu a hliníku na intermetalickou fázi NiAl v atomárním poměru 50 Ni : 50 Al. Během hoření nevznikají dle výrobce žádné plyny, nicméně tvorba plynů při pokusu ověřována nebyla. Vlastnosti fólie po zreagování uváděné výrobcem jsou uvedeny v Tabulce 1 [21].

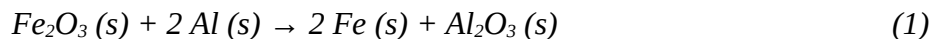
Exotermická fólie NanoFoil® je využívána především jako extrémně rychlý lokální zdroj tepla s předem definovaným množstvím uvolněného tepla. Uplatnění nachází v elektronickém průmyslu, kde je reakční teplo využito na roztavení pájky a tím k vytvoření vodivého spojení na plošných spojích, fólie navíc po zreagování nijak negativně neovlivňuje jak mechanické, tak elektrické vlastnosti spoje. Dále je možné fólii použít k vytvoření spoje mezi dvěma nesusoudnými materiály, zejména u plošných součástí jako jsou desky, také je fólie často využívána k fixaci materiálu na naprašovacích targetech. V neposlední řadě se fólie hodí k iniciaci dalších chemických reakcí.

Hustota	5,9 g/cm <sup>3</sup>
Tepelná vodivost	25-30 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Koeficient tepelné roztažnosti	13,2·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Specifické teplo	0,64 J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Bod tání	1 638 $^{\circ}\text{C}$
Měrný elektrický odpor	8·10 <sup>-8</sup> $\Omega\cdot\text{m}$
Youngův modul pružnosti	188-235 GPa
Mez pevnosti v tahu	200-500 MPa
Vrubová houževnatost při 21 $^{\circ}\text{C}$	12-15 Mpa·m <sup>-0,5</sup>
Krystalová mřížka	B2

*Tab. 1 Vlastnosti NanoFoil® po reakci*

### 3.2 Termitické směsi

Jako termitické směsi se označují silně exotermní látky, které se skládají z práškové směsi částic čistého kovu a částic kovového či nekovového oxidu [22]. Termit byl objeven v roce 1893 německým chemikem Johannem Wilhelmem Goldschmidtem, který si termitickou směs také následně nechal patentovat v roce 1895 [23]. Vyznačují se tzv. termitickou reakcí, což je oxidačně-redukční reakce, při které dochází k oxidaci vstupního čistého kovu na stabilní oxid a redukci vstupního oxidu na příslušný prvek. Tato reakce je znázorněna na příkladu termitické směsi 2 Al a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kterou popisuje rovnice 1:



Během termitické reakce se uvolňuje velké množství tepla, které vzniká v důsledku formace stabilního oxidu. Velmi často se jedná o směs hliníkového prášku a kovového oxidu. Jako vstupní kovový prvek se hliník používá z důvodu jeho velké afinity ke kyslíku. Smysl reakce spočívá v dosažení nižšího energetického stavu systému, kterým je  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s vyšší stabilitou oproti vstupnímu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Snížení energie systému se projeví jako záporná změna entalpie, jenž představuje úbytek energie ve formě uvolnění tepla do okolí. Teplo je uvolňováno ve velkém množství, proto lze také při termitické reakci dosáhnout vysoké teploty (běžně kolem 2 500 °C). Dalším specifickým termitů je, že při hoření neuvolňují téměř žádné plyny, a stejně tak k hoření nedochází ke spotřebě kyslíku z okolní atmosféry. Termitická směs obsahuje dostatečné množství kyslíku, vázaného v oxidu, aby probíhalo hoření, proto je možné termity používat bez přístupu vzduchu a dokonce i pod vodou.

Termitické směsi jsou považovány za nebezpečné látky. Vzhledem k dosahované teplotě a obrovskému množství uvolněné energie je velmi obtížné až nemožné hořící termit uhasit. Dalším rizikem při používání termitů je samotný způsob hoření směsi, kdy může dojít k rozstříku taveniny do okolí. To bývá způsobeno často přítomností nečistot (hydroxidy, maziva, organická hmota jako je půda, a další), které při hoření produkují plyny. Uvolněné plyny zaujmají vyšší objem a vzhledem k velké rychlosti tvorby plynů tato objemová změna může způsobit vystříknutí kapek taveniny do širokého okolí. Katastrofální následky mohou nastat při pokusu hašení hořícího termitu pomocí vody. Přestože dosáhnout vznícení termitu není úplně snadné a je k tomu zapotřebí poměrně velké množství energie, je nutné i během manipulace s termitickou směsí dbát zvýšené opatrnosti. Zejména velmi jemnozrnné termity mohou v malém množství vzplanout i přeskocením silného elektrostatického výboje.

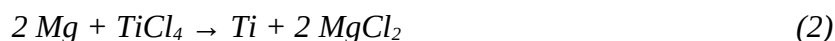
Jak již bylo uvedeno, nejrozšířenější termitická směs je o složení 2 Al +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kromě již zmíněné afinity ke kyslíku má hliník další výhody. Velkým kladem je nízká cena a snadná dostupnost hliníku. Vysoký bod varu (2 519 °C [24]) dovoluje dosáhnout vysoké teploty termitické reakce až k této hranici. Nízký bod tavení hliníku (660 °C [24]) zase znamená rychlý vznik taveniny. Nízká hustota (2,699 g/cm<sup>3</sup> [24]) je výhodná z technologických důvodů, struska z oxidu hlinitého je lehčí, než vzniklý kov, díky tomu plave na povrchu taveniny a po ztuhnutí taveniny lze strusku snadno odstranit. Hmotnostní poměr hliníku a oxidu železitého je volen přibližně 1:3. Dále může být přítomno menší množství dalších látek, zejména pro snížení teploty vznícení a snadnější zapálení, používá se měď či mangan.

Místo oxidu železitého je možné využít i jiné oxidy. Například pro spojování dlouhých měděných vodičů o velkém průřezu se volí oxid měďnatý ( $\text{CuO}$ ), který se termitickou reakcí redukuje na čistou měď, tím je zajištěno kvalitní vodivé spojení vodičů. Termit obsahující  $\text{CuO}$  se také vyznačuje velice rychlým hořením, vysokou energetickou hustotou (20 820 J/cm<sup>3</sup>), ale bohužel i zvýšenou produkcí plynů (téměř čtyřnásobné množství plynů v porovnání s  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Existují další alternativy k  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , např.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  nebo  $\text{SiO}_2$ , stejně tak

kromě hliníku je možné zvolit jiný reaktivní kov, namátkou hořčík, zinek či titan, nicméně hliník je nejpoužívanější.

Množství uvolněné energie při termitické reakci je silně závislé na hustotě směsi a velikosti a tvaru částic. Pro zvýšení hustoty jsou práškové směsi kompaktovány lisováním, do směsi lze přidat ještě pojiva, aby prášek držel pohromadě a byla usnadněna manipulace. Například výchozí hustota termitické směsi 2 Al a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sestávající se z pouze promíchaných vstupních prášků, je přibližně  $0,7 \text{ g/cm}^3$  a energetická hustota cca  $2\,800 \text{ J/cm}^3$ . Lisováním lze dosáhnout teoretické maximální hustoty  $4,175 \text{ g/cm}^3$  a energetické hustoty  $16\,514 \text{ J/cm}^3$  [25].

Termitické směsi nabízí mnohé aplikace. Historicky byly termity využívány často jako zdroj tepla a svarového kovu pro svařování kolejnic. I v dnešní době zaujímá svařování důležitou roli v aplikaci termitů, zejména pro svou nenáročnou aplikaci a opakovatelné výsledky. Pro svařování se volí směsi s méně agresivní reakcí, upřednostňuje se spíše pozvolný, konstantní průběh reakce bez výrazné tvorby jisker a plynů. Naopak pro rychlé dělení materiálů je vhodné takové složení termitu, které zajistí co nejrychlejší hoření. Toho využívají např. bezpečnostní složky v situacích, kdy není k dispozici zdroj elektrické energie pro napájení elektrických řezacích zařízení, nebo situace vyžaduje rapidní zásah. Další využití našel armáda ve formě zápalných a výbušných směsí pro dělostřeleckou munici, v tomto případě se směs skládá z tří čtvrtin termitu, zbytek tvoří dusičnan barnatý, který snižuje teplotu vzplanutí. V neposlední řadě lze termitickou reakcí získávat kovové prvky či oxidy, které jsou pro svou vysokou teplotu tavení technologicky a ekonomicky obtížně vyrobitelné. Speciálním případem termitické reakce je výroba čistého titanu. Vstupním materiálem je chlorid titaničitý a čistý hořčík, a přestože titan není ve formě oxidu ale chloridu, probíhá mezi vstupními látkami silná exotermní reakce za vzniku čistého titanu a chloridu hořečnatého (viz Rovnice 2) [42]:



## 4 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY KOVOVÝCH PRÁŠKŮ A JEJICH SMĚSÍ

Prášková metalurgie představuje poměrně jednoduchou a dobře kontrolovatelnou technologii pro vytváření kovových směsí. Pomocí práškové metalurgie lze docílit velmi jemného a homogenního promíchání kovových částic, které jsou mezi sebou v těsném kontaktu a výskyt oxidických vrstev a volného kyslíku je omezen na minimum. Tyto vlastnosti jsou velmi vhodné pro návrh a přípravu exotermních intermetalických směsí. Prášková metalurgie dovoluje také připravit slitiny jinak obtížně spojitelných kovů. Při procesu výroby součástí technologií práškové metalurgie je nezbytné zajistit vysokou kvalitu vstupních prášků a zvolit vhodnou technologii a parametry mletí práškové směsi. Výslednou směs je pak možné zkompatovat do požadovaného tvaru, což v případě exotermních směsí, které při dodání potřebné aktivační energie formou tepla nebo i mechanického zatížení uvolňují velké množství tepla, představuje technologickou výzvu.

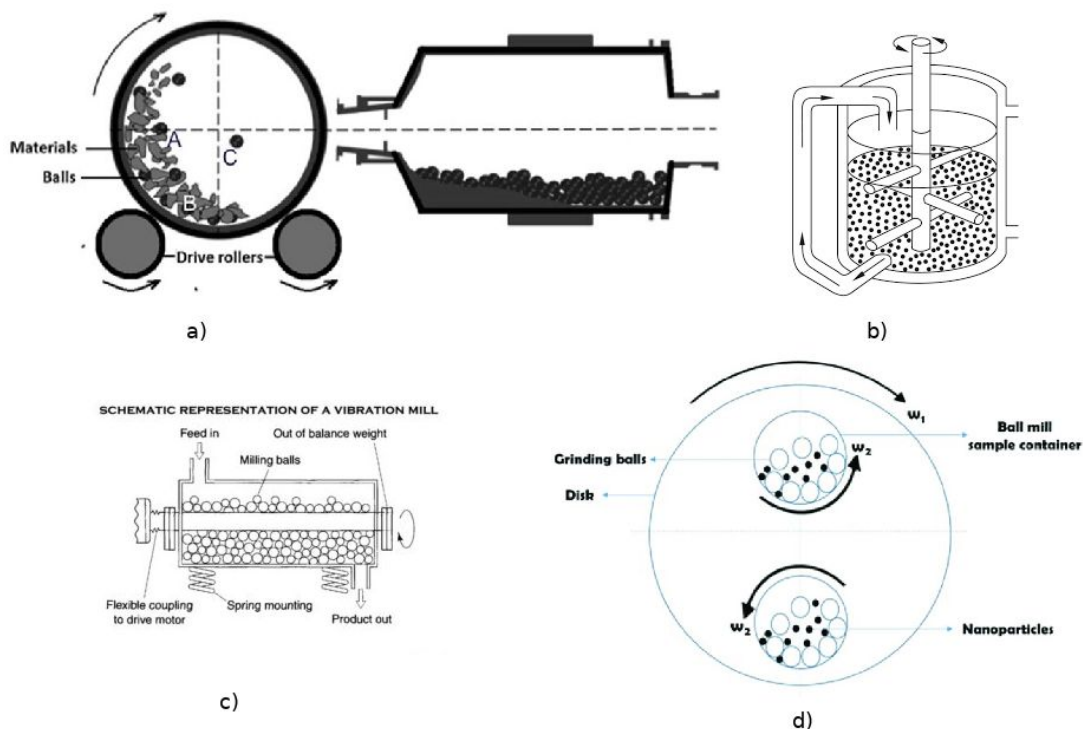
### 4.1 Výroba kovových prášků a směsí

Rozvoj a rozšíření technologií práškové metalurgie, jako jsou izostatické lisování za studena nebo za tepla (CIP, HIP), lisování explozí, kování kovových prášků, Spark Plasma Sintering (SPS) a různé metody 3D tisku (SLS, SLM), přináší nové konstrukční možnosti a posouvá hranice mechanických vlastností součástí, vyrobených z kovového materiálu. Přestože první pokusy o práškovou metalurgii se datují do počátku 20. století, tak teprve s příchodem metody HIP se začala prášková metalurgie uplatňovat i v sériové výrobě, příkladem takového výrobku je slinutý karbid, hojně využívaný jako řezný nástroj. Do budoucna lze dále očekávat nárůst produkce vzhledem k rozvoji 3D tisku. Hotové práškové směsi je třeba transformovat do podoby výsledného výrobku, čehož lze dosáhnout pomocí různých metod, v zásadě je ale vždy zapotřebí zhuštění prášku do tvaru hotové součásti a následné slinování. Speciálním výrobním postupem je tvorba povrchových vrstev a fólií, u kterých se často uplatňuje fyzikální depozice z plynné fáze (PVD). Spolu se všemi přínosy práškové metalurgie je zapotřebí počítat i s limitujícími faktory. Mezi ně patří například riziko pórovitosti při nevhodně navrženém procesu zhuštění a slinování, velké rozdíly ve velikosti a geometrii částic, vznik trhlin v tvarově složitých součástích s nevhodným tepelným zpracováním a v neposlední řadě také oxidace vstupního kovového prášku. Přípravou kovového prášku se rozumí proces, při kterém se vstupní objemový materiál přeměňuje na práškové částice. Této přeměny se dosahuje v zásadě třemi způsoby: fyzikálně-mechanickými způsoby, chemickou redukcí a rozkladem a elektrolýzou. Fyzikálně-mechanické metody zahrnují mletí kovu a rozprašování tekutého kovu. Pomocí mletí lze přímo vyrobit kovový prášek či mletí použít jako doplňující krok k jiným postupům.

#### 4.1.1 Mletí

Při mletí se výchozí surovina, typicky hrubé částice kovu v již čisté formě, drtí na požadovanou velikost částic. V průběhu mletí se působením mechanické energie vyčerpává plasticita kovových částic, až dojde k jejich porušení a rozpadu na menší částice a tento proces se dále opakuje pro stále menší částice, až je dosaženo cílené velikosti nebo částice dosáhnou tak malých rozměrů, že mletím již není možné je rozbít na menší. Energie je vnesena do prášku pohybujícími se mlecími kuličkami, které naráží do kovových částic a předávají jim kinetickou energii, která se spotřebovává na plastickou deformaci kovových částic. Mletí je vhodné zejména pro křehké materiály.

Existuje několik druhů mlýnů – vibrační, kulové, planetové a tzv. atritory (viz Obr. 10). Protože v experimentální části diplomové práce byl pro přípravu prášku použit kulový planetový mlýn, bude princip jeho fungování podrobněji popsán.



Obr. 10 a) Kulový mlýn, b) Atritor, c) Vibrační mlýn, d) Kulový planetový mlýn [26, 27, 28, 29]

Kulový planetový mlýn funguje na principu dvou proti sobě jdoucích otáčivých pohybů. Zatímco unášecí disk mlýnu se při spuštění otáčí jedním směrem, mlecí misky umístěné na unášecím disku se otáčejí kolem své vlastní osy, avšak v opačném směru, než unášecí disk. Následkem toho dosahují mlecí kuličky, umístěné v mlecí misce, vysoké kinetické energie, která je předávána vzorku. Předání energie probíhá jak formou dopadu mlecích kuliček na kovové částice a předáním energie nárazem, tak formou tření prášku rotujícími kuličkami o stěnu mlecí misky [30]. Na výsledných parametrech prášku jako je velikost a tvar částic, kontaminace vzorku nebo míra oxidace, se podílí podmínky mlecího procesu, přičemž velká část z nich jsou proměnné, které lze přizpůsobit požadavkům na výsledný prášek.

Velký vliv má volba mlecích kuliček. Materiál používaný na výrobu kuliček je zpravidla korozivzdorná ložisková ocel, karbid wolframu nebo keramika na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZrO}_2$ . Materiál kuliček se volí v souladu s mletým materiálem, aby se omezilo riziko kontaminace, stejně tak by i mlecí miska měla být vyrobena ze stejného materiálu, jako kuličky. Dále lze zvolit velikost kuliček, k dostání jsou kuličky o průměru od 2 až do 40 mm, pro speciální aplikace lze na trhu najít i kuličky o průměru 0,1 mm. Dalším parametrem je poměr hmotnosti mlecích kuliček ku hmotnosti vstupního prášku (tzv. BPR – Ball to Powder Ratio), uvádí se, že čím vyšší je BPR, tím je mlecí proces intenzivnější [31].

Dalším důležitým parametrem je nastavení mlýnu. Jednak lze nastavit počet otáček mlýnu za minutu, pak také dobu mletí a chlazení. Otáčky je možné u běžných laboratorních mlýnů měnit v rozmezí desítek až stovek otáček za minutu, ta nejpokročilejší zařízení dovolují více než tisíc otáček za minutu. S rostoucím počtem otáček za minutu roste i rychlost, s jakou se pohybují mlecí kuličky, a tím i intenzita mletí, avšak na druhou stranu při

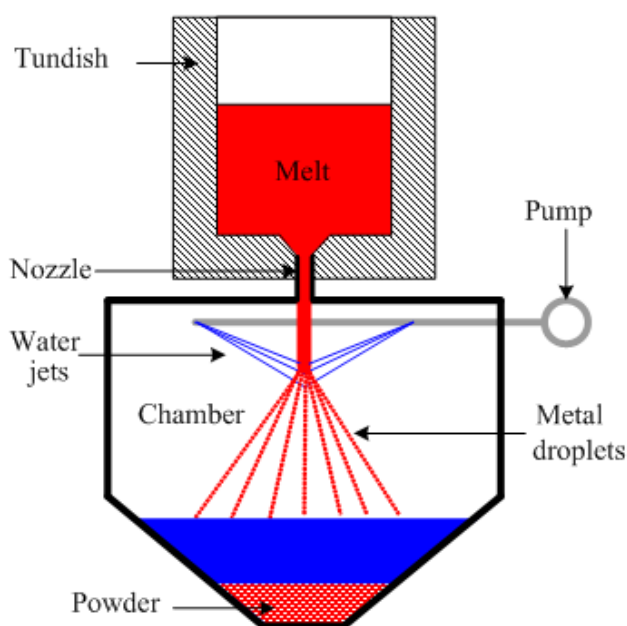


příliš vysokých otáčkách může dojít ke studenému svaru mezi práškovými částicemi. Doba mletí je též významný parametr, u některých materiálů, obzvláště u tvrdých keramik, nejsou výjimkou časy v řádu desítek hodin. V průběhu mletí je prášek vlivem neustálého silového působení mlecích kuliček zahříván třením. Proto je důležité vhodně sestavit mlecí sekvenci, sestávající mimo doby mletí i z nezbytných přestávek na ochlazení prášku. Doba trvání této pauzy je závislá na mletém materiálu, rychlosti otáčení mlýnu, typu použitých kuliček a dalších faktorech.

Mletí lze provádět za různých okolních podmínek. Nejjednodušší je mletí suchého prášku ve vzdušné atmosféře, avšak mnoho aplikací vyžaduje velmi čisté materiály, které nejsou kontaminované a mají co nejmenší velikost částic. Tyto požadavky lze splnit za použití ochranné atmosféry v mlecí misce, nejčastěji tvořené argonem či dusíkem. Také je možné přistoupit ke koloidnímu mletí, kdy kromě prášku se do misky přidá i kapalina, tímto způsobem mletí se dá dosáhnout menší velikosti práškových částic, při nejlepších podmínkách i pod  $0,1\ \mu\text{m}$ .

#### 4.1.2 Rozprašování tekutého kovu

Výroba prášku pomocí rozprašování tekutého kovu zahrnuje několik variant, které se liší typem média, použitého k rozprašení. Nejrozšířenějším způsobem je rozprašování vodním paprskem. Kapka roztaveného kovu se dostane do dráhy proudu vodního paprsku a při kontaktu s ním je roztržena na malé kapičky. Vodní paprsek zároveň kapky kovu prudce ochlazuje, čímž vznikají pevné částice o malé velikosti, které jsou následně ještě dochlazeny v chladicí nádobě, do které směřují (viz Obr. 11). Výhody této metody spočívají v rychlosti a ekonomičnosti produkce prášku. Použití vodního paprsku však s sebou přináší určitá omezení, která představuje zejména oxidace práškových částic, jenž dosahuje hodnoty 0,8 až 1 %. Oxidace však nemusí představovat problém v případě, že výroba je omezena jen na prvky s malou rozpustností kyslíku, případně pro aplikace, kde přítomnost kyslíku v kovu není nijak zásadní pro další vlastnosti.



Obr. 11 Schéma vodní atomizace [32]



Místo vody lze pro rozprašování využívat proud inertního plynu, nejčastěji je zvolen argon nebo helium. Inertní plyn se volí z důvodu dosažení nižšího obsahu kyslíku. Obsah kyslíku ve výsledném prášku se pak odvíjí od způsobu ochlazování rozprašených kapek. Ochlazení lze provést ve vodní lázni, což znamená získání konečného kovového prášku s obsahem kyslíku menším, než 0,1 %, nebo ochlazení inertním plynem, díky čemuž lze vyrobit prášek s obsahem kyslíku menším, než 100 ppm. U takto čistých prášků je již vyžadováno skladování v ochranné atmosféře.

#### 4.2 Oxidace práškových směsí

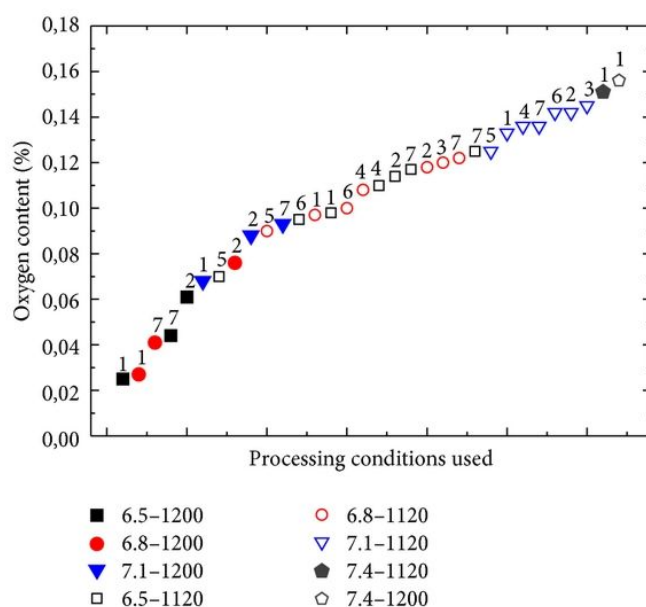
Problematika oxidace kovových prášků je vzhledem k narůstajícímu objemu výroby práškové metalurgie velmi aktuální téma. Zvýšený obsah kyslíku v prášku může vést ke snížení mechanických vlastností výsledného výrobku. Kyslík, vázaný na kovové částice, může při slinovacím procesu či při provozu již zhotovené součásti, tvořit oxidy, které jsou křehké, mají nevhodný tvar či nevyhovující velikostní faktor. K oxidaci může docházet v různých fázích výrobního procesu. Riziko oxidace nastává už při počátečním kroku přípravy kovového prášku, kdy se vstupní objemový materiál přeměňuje na práškové částice.

U mletého prášku dochází k oxidaci působením okolní atmosféry, kdy je prášek zpracován, případně je s ním manipulováno, na vzduchu, což má za následek navázání kyslíku na kovové částice. Nutno podotknout, že v případě mletí není oxidace, způsobená expozicí vstupního polotovaru a výstupního prášku na vzduchu, nijak zásadní problém, protože vstupní surovinou bývají zpravidla kovové rudy nebo houbovitě polotovary, které už při vstupu do mlýnu obsahují kyslík ve formě oxidů daného prvku. Proto se přípravy prášku pomocí mletí používají buď jako mezikrok k dosažení vyšší pevnosti práškových částic vlivem vyšší vnitřní energie (čímž se docílí rychlejší difuze při slinování), k rozemletí prášku na požadovanou velikost částic, a případně pro materiály, které budou ve výsledku ve formě oxidů, např. keramika. Z výše uvedených důvodů je oxidace prášku považována za průvodní jev procesu a po namletí prášku lze oxidy a oxidické vrstvy odstranit redukcí, což je jeden z dalších technologických kroků. Další možností je provádět mletí prášku za přítomnosti ochranné atmosféry, čehož se s výhodou využívá při mletí již připravených čistých prášků, kdy je cílem mletí dosažení menší velikosti částic nebo již zmíněné zpevnění. Ochranná atmosféra je tvořena často argonem nebo dusíkem o vysoké čistotě, důležité je zachovat ochrannou atmosféru nejen v mlecí nádobě při samotném mlecím procesu, ale také při manipulaci s práškem, což může být obzvlášť náročné. V případě velmi reaktivních kovových prášků je nutné prášky také pod ochrannou atmosférou uchovávat [7].

Při výrobě prášku rozprašováním vodním paprskem je jednou z možností přidat do vodního paprsku malé množství organických látek. Při kontaktu takového vodního paprsku s kovem dochází k reakci mezi organickými látkami a kapkami roztaveného kovu za vzniku plynů jako CO, CH<sub>4</sub> a další. Tyto plyny se chovají jako redukční atmosféra, čímž se snižuje riziko vzniku oxidových vrstev na povrchu práškových částic. Díky tomu lze dosáhnout až o jeden řád nižšího obsahu kyslíku ve výsledném prášku v porovnání s použitím čisté vody [33]. Jinou možnost snížení obsahu kyslíku představuje použití dvojitého vodního paprsku k ochlazení tekutého kovu s následným ochlazením ve vodní lázni. První zdroj vodního paprsku, pracující s malým množstvím vody, slouží klasicky k disperzi kapky tekutého kovu na malé částice prášku. Druhá tryska vodního paprsku poskytuje větší objem vody a velikost vodního paprsku, čímž je zajištěn velmi účinný a rychlý odvod tepla z sice pevných, ale stále ještě velmi horkých kovových částic. Díky rychlému odvodu tepla, množství a vířivému pohybu dopadající vody na povrch kovových částic nedojde ke vzniku parního polštářku

okolo kovové částice, a tím se tak sníží riziko oxidace částice. Následně částice dopadne do vodní lázně, kde je dále ochlazována. Tímto výrobním postupem lze snížit obsah kyslíku ve finálním prášku až na 0,25 %, v případě některých prvků, jako třeba železo, i významně pod 0,25 % [34].

Snížení obsahu kyslíku můžeme docílit i při slinovacím procesu. Na prášku pro výrobu Fe-Cr-Mo oceli bylo studováno, při jakých podmínkách slinování lze dosáhnout nejnižšího obsahu kyslíku [35]. Studovány byly především hodnoty slinovací teploty a hustota slisovaného prášku. Bylo zjištěno, že nejlepších výsledků dezoxidace prášku je dosaženo při slinovací teplotě 1200 °C, nízké rychlosti ohřevu a vyšší rychlosti ochlazování. Dále bylo zjištěno, že se zvyšující se hustotou, na kterou byl prášek slisován do přibližné podoby zkušební vzorku, vzrůstá obsah kyslíku. Vliv kombinace slinovací teploty a hustoty je uveden v Obr. 12.



Obr. 12 Závislost obsahu kyslíku na slinovací teplotě a hustotě [36]

### 4.3 Kompaktování

Kompaktování, též nazýváno zhutňování, se používá pro přetvoření sypkého prášku do požadovaného tvaru a pro zvýšení hustoty prášku. Míru zhutnění je možné definovat jako poměr hustoty výlisku ku hustotě adekvátního kompaktního výrobku, tento poměr se nazývá relativní hustota. Zhutňování probíhá nejčastěji pomocí lisování statickým nebo izostatickým tlakovým zatížením při pokojové i zvýšené teplotě. Existují i další metody výroby součástí jako válcování, extruze, kování prášku nebo lisování explozí [37]. Výsledného tvaru se dosáhne zvolenou formou, která má přesně dané rozměry, často jsou rozměry doplněny o technologické přídávky, ať už kvůli smršťování, ke kterému dochází při slinování, nebo kvůli finálnímu obrábění. Při kompaktaci je žádoucí, aby proces proběhl homogenně v celém objemu prášku a nevznikaly oblasti s rozdílnou hustotou prášku. Případná nehomogenita se může po slinovacím procesu projevit nárůstem porozity oproti zbytku objemu výrobku.

#### 4.3.1 Procesy při kompaktování

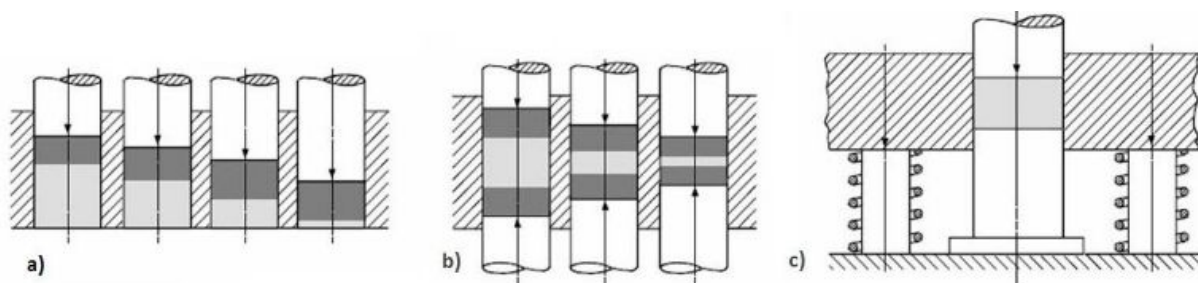
S narůstajícím tlakem se v prášku odehrává několik procesů [37]:

- Částice prášku se postupně uspořádávají a homogenně rozmístí
- Dochází k plastické deformaci částic a nárůstu vzájemného kontaktu. Povrch částic se vyrovnává a částice se shlukují v aglomeráty pomocí studeného svarového spoje. Vlivem deformace dochází ke zpevnění částic
- Při dalším nárůstu tlaku se dále zvětšuje povrch částic v kontaktu, narůstá zpevnění částic a adheze mezi částicemi. Částice s již vyčerpanou plastickou deformací se rozpadají

Během kompaktace se objevuje tzv. aktivační účinek lisování. Při lisování se vlivem působení tlaku tvoří poruchy krystalové mřížky a struktury (zejména nárůst počtu dislokací a zvětšení kontaktní plochy částic), což má za následek zvýšení volné energie a aktivní struktury prášku. Při slinovacím procesu je díky tomuto jevu zhutňování intenzivnější [37].

#### 4.3.2 Lisování v matrici

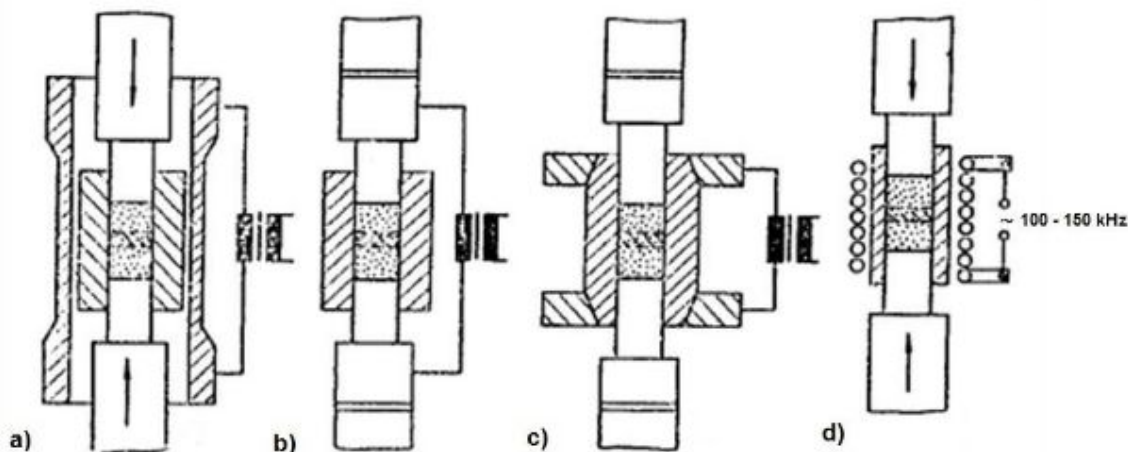
Proces lisování v matrici probíhá tak, že do komory lisu (matrice), která má už tvar finálního výrobku, se nasype prášek, na který tlačí razníky lisu, čímž se prášek slisuje na požadovanou výšku. Lisování může být jednosměrné, obousměrné nebo může být použita plovoucí matrice, jak je znázorněno na Obr. 13.



Obr. 13 Způsoby lisování a) jednosměrné lisování b) obousměrné lisování c) lisování s plovoucí matricí [38]

Během lisování v matrici dochází ke tření na stěnách matrice, což má za následek nehomogenní rozdělení hustoty prášku. Intenzita tření je v rozdílné míře v závislosti na použitém způsobu lisování. U jednosměrného lisování se pohybuje pouze horní razník, tím pádem nejvyššího zhutnění je dosaženo u okraje razníku, naopak nejnižší míra hustoty prášku je na dně matrice. Obousměrným lisováním lze dosáhnout vyšší homogenity, přesto se ve výlisku mohou objevovat oblasti s rozdílnou hustotou. Pokud je lisovací proces nevhodně nastaven, mohou nehomogenní oblasti tvořit lamelární vrstvení prášku, které nejsou dostatečně soudržné, což při vytlačování výlisku způsobí rozpad výlisku. Lisování může proběhnout i opakovaně, například v případě, že technické možnosti lisu neumožňují dosáhnout požadovaného stupně zhutnění, potom je nutné provést dolisování a zvýšit tak hustotu výlisku. Při lisování je také nutné brát v potaz některá konstrukční omezení, jako je přítomnost koncentrátorů napětí ve formě vrubů, tenkých stěn či ostrých přechodů.

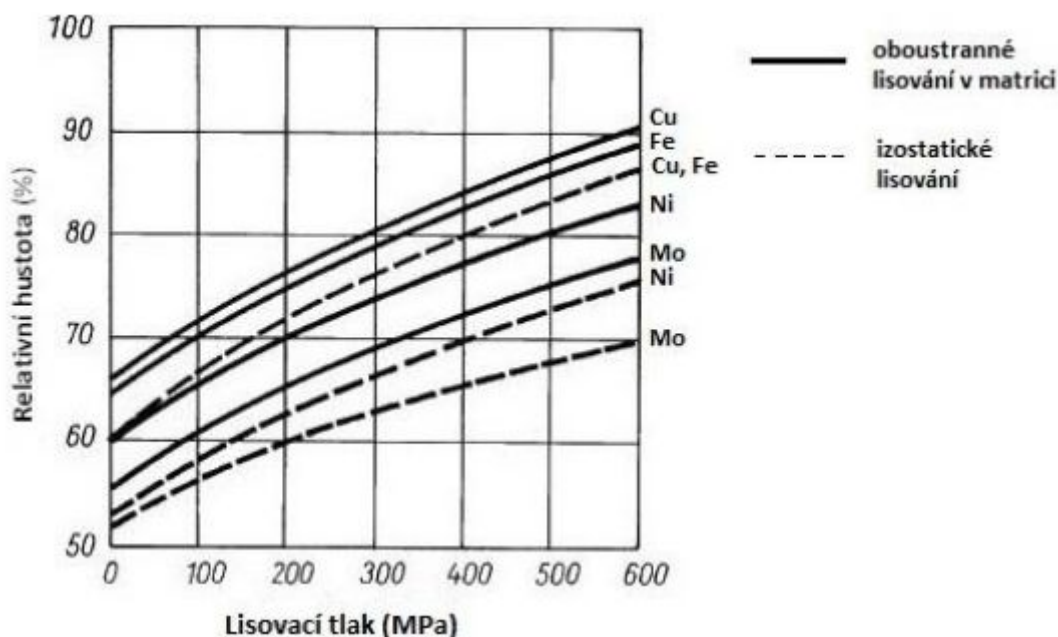
Lisování v matrici může probíhat za pokojové i zvýšené teploty. Při lisování za zvýšené teploty dochází rovnou k slinování kovového prášku, přičemž v závislosti na požadované teplotě ohřevu, teplot do 800 °C je možné dosáhnout nepřímým ohřevem. Přehled způsobů lisování za tepla je na Obr. 14. Při lisování za tepla je vysoké riziko oxidace výrobku, proto probíhá v prostředí ochranné atmosféry.



Obr. 14 Způsoby ohřevu při lisování za tepla a) nepřímý ohřev ohřívací trubicou nebo ohřívací spirálou b) přímý ohřev průchodem proudu přes razníky c) přímý ohřev matrice d) indukční ohřev matrice nebo výlisku [39]

### 4.3.3 Izostatické lisování

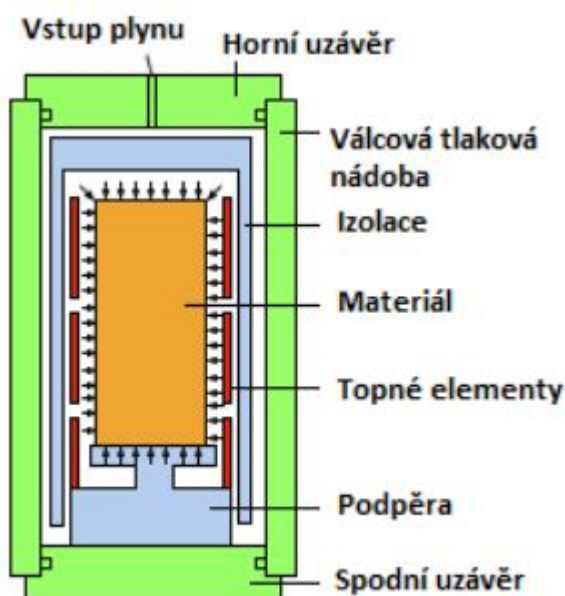
Při izostatickém lisování působí tlak rovnoměrně na celý objem prášku, čímž je eliminováno tření prášku o stěny matrice. Slisovaný prášek tak dosahuje vyšších hodnot relativní hustoty v porovnání s lisováním v matrici (viz Obr. 15). Prášek je uzavřen v pouzdře, které je speciálně navrženo tak, aby za normálních podmínek bylo dostatečně pevné a zachovávalo si svůj tvar, ale při působení vysokého tlaku během lisování se musí chovat jako kapalina, aby mohlo rovnoměrně přenést tlak na prášek. Tlak může být přenášen různými médii, nejčastěji plynem nebo kapalinou. Existují dva způsoby izostatického lisování – za studena, neboli Cold Isostatic Pressing (CIP), a za tepla, neboli Hot Isostatic Pressing (HIP).



Obr. 15 Srovnání dosažené hustoty při izostatickém lisování a obousměrném lisování v matrici [40]

Metoda CIP využívá k přenosu tlaku na pouzdro s práškem lisovací kapalinu. Lisovací zařízení jsou schopna vyvinout tlak až 400 MPa, lze tedy vytvářet výlisky z keramiky i kovových prášků. Tlak v tlakové nádobě vzrůstá postupně, maximálního tlaku se dosahuje jen na krátký čas v řádu několika sekund, následuje pomalé snižování na normální tlak, čímž se zamezí vzniku trhlin ve výlisku. Díky vysoké míře zhutnění dovoluje izostatické lisování použití suchého prášku bez lubrikačních přísad či pojiv. Metoda je vhodná pro výrobu symetrických, zejména rotačních, výlisků z tvrdých materiálů s nízkou tvařitelností (např. nitridy, karbidy, keramika aj.).

Metoda HIP spojuje lisování a slinování do jednoho procesu. Kromě vysokého tlaku působí na prášek ještě vysoká teplota, která může dosahovat hodnot i přes 2 000 °C. Ohřev je zajištěn topnými elementy uvnitř tlakové nádoby, zároveň je nutné použít izolační bariéru pro oddělení vnitřku tlakové nádoby a jejího pláště, aby se zamezilo tepelné degradaci tlakové nádoby, která je obvykle konstruovaná na pracovní teplotu přibližně 150 °C. Kvůli vysoké teplotě je pro přenos tlaku využíván inertní plyn namísto kapaliny, běžně se volí argon. Také pouzdro pro prášek musí být vyrobeno z odolnějšího materiálu, používají se žárupevné oceli nebo titanové slitiny. Zařízení pro HIP pracují za nižšího tlaku, než CIP zařízení, obvykle do 200 MPa. Technologie dovoluje výrobu jak jednoduchých objemných součástí, jako válce a tyče, tak i tvarově složité součásti, jako ozubená kola převodových soukolí. Pomocí technologie HIP lze dosáhnout vysoké relativní hustoty výrobku, v nejlepších případech i 99 %. Schematické znázornění technologie HIP je na Obr. 16.



Obr. 16 Schéma zařízení HIP [41]

#### 4.4 Spark Plasma Sintering (SPS)

Metoda SPS je způsob slinování práškových směsí pomocí jiskrového výboje. Zařízení pro SPS v sobě kombinuje zároveň kompaktování a slinování. Kompaktace probíhá v evakuované tlakové komoře, tlak je vyvolán hydraulickým systémem s razníky, prášek je nasypán do formy požadovaného tvaru (převážně symetrické rotační tvary). Forma bývá zhotovena z grafitu pro svůj dobrý přenos tepla a schopnosti odolávat vysokým teplotám. Často bývá mezi formu a prášek ještě umístěna grafitová fólie pro přesné vymezení rozměrů a zamezení přilepování se slinutého prášku na stěnu formy (odstranit fólii je jednodušší a

ekonomičtější, než ničit formu). Ohřevu je dosaženo výbojem stejnosměrného elektrického proudu, který prochází skrz formu. V případě nevodivých prášků je zdrojem tepla tedy zahřívající se forma, vodivé prášky jsou navíc ohřívány proudem procházejícím samotným práškem. Tomu také odpovídá model ohřevu prášků. Vodivé prášky jsou nejvíce ohřívány ve svém středu, nevodivé prášky naopak na povrchu, kterým přijímají teplo z formy [43]. Teplo pro ohřev prášku se nazývá Jouleovo teplo  $Q$ , vzniká při průchodu proudu vodičem a lze jej spočítat pomocí následující vzorce:

$$Q = R \cdot I^2 \cdot t \quad (3)$$

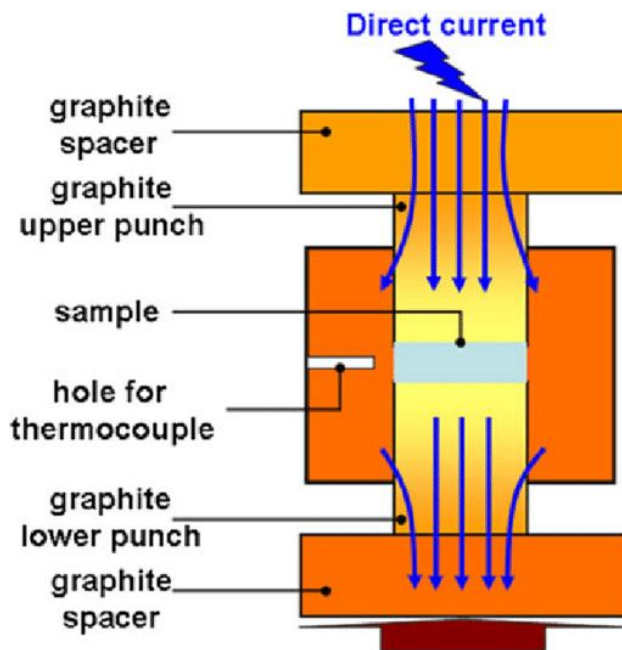
$Q$  – Jouleovo teplo (J)

$R$  – odpor vodiče ( $\Omega$ )

$I$  – procházející elektrický proud (A)

$t$  – doba průchodu elektrického proudu (s)

Jak je patrné z rovnice pro výpočet Jouleova tepla, největší vliv na ohřev má kvadratický člen procházejícího proudu. Procházející proud může být pulzující, což má pozitivní vliv na velikost částic. Metoda SPS dovoluje extrémně rychlé ohřátí prášku, rychlost ohřevu může dosahovat až 1 000 °C/min, čímž lze minimalizovat riziko zhrubnutí zrna. Příliš vysoká rychlost ohřevu ale může mít za následek nedostatečné zhutnění velmi jemných prášků, což se projeví na vyšší porozitě výrobku [44]. Požadované relativní hustoty je dosaženo zejména tlakem, vyvinutým na prášek. Dále vlivem tlaku dochází k narušení aglomerátů práškových částic. Zařízení SPS pracuje obvykle s tlakem v řádu nižších desítek MPa. Schéma zařízení SPS je uvedeno na Obr. 17.



Obr. 17 Schéma zařízení SPS [45]

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.3 Volba experimentálního materiálu

Pro výběr experimentálního exotermního systému byla zvolena následující kritéria. Hledaný systém musí být exotermní a je zaručena autopropagace. Při reakci nebudou primárně vznikat nevhodné fáze z pohledu distribuce částic a mechanických vlastností jako jsou například oxidy, protože cílem je nalezení takové směsi, po jejímž zreagování zůstanou produkty reakce součástí výsledné struktury bez nutnosti jejich odstranění (např. vznik lokálních spojů, které dále nebude třeba začišťovat). Z velké škály exotermických směsí jsou preferované ty energeticky nejbohatší. Výchozí materiály zvoleného systému by měly být komerčně dostupné, technicky široce používané materiály. Výchozí látky musí být netoxické a nesmí tvořit toxické páry při vysokých teplotách.

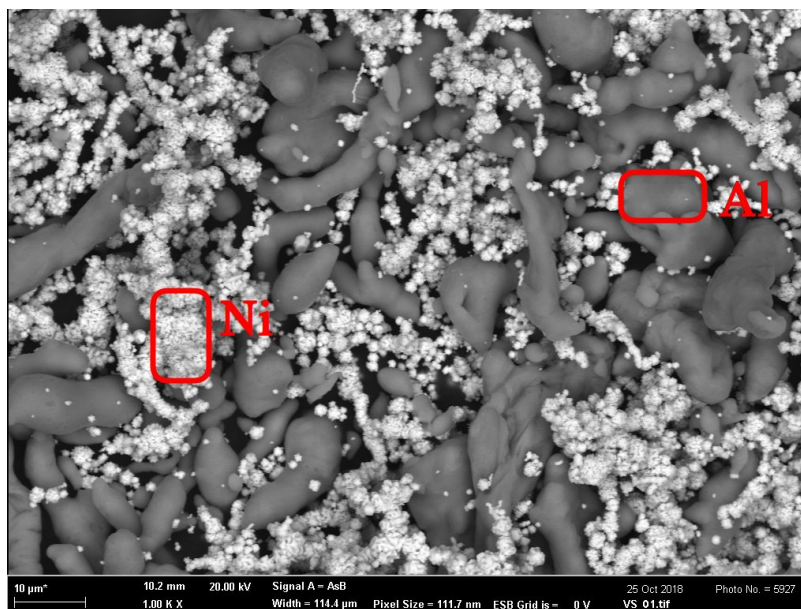
Na základě uvedených kritérií byly vyloučeny tradiční termitické směsi. Ačkoli v porovnání s intermetaliky uvolňují větší množství reakčního tepla (viz Tab. 2), tak vzniklé produkty reakce obsahují oxidy, které nejsou žádoucí. Z intermetalických směsí byla vyselektována skupina aluminidů systémů Ni-Al, Fe-Al a Ti-Al pro svou rozšířenost v technické praxi a netoxičnost látek vstupních i vzniklých. Z těchto systémů byl jako experimentální materiál vybrán systém Ni-Al, také vzhledem k již existujícímu produktu NanoFoil®, který vykazuje chování, jenž bylo cílem experimentální části.

Materiál	Reakční teplo (J/g) [25]
Ni+Al	1 381
3 Ni+Al	753
Fe+Al	883
Ti+Al	1 004
3 Ti+Al	577
Mg+S	6 276
6 B+La	2 343
2 Al+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 956
2 Al+3 CuO	4 076
2 Mg+MnO <sub>2</sub>	5 531
2 B+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	762

Tab. 2 Přehled reakčních tepel pro vybraná intermetalika a termity



Pro přípravu směsi byla zvolena technologie práškové metalurgie za účelem snížení velikosti částic vstupního materiálu a jeho homogenního promísení. Jako vstupní materiál byly vybrány čisté kovové prášky hliníku a niklu od německého výrobce GTV. Oba vstupní prášky byly vyprodukovány pomocí technologie rozprašování vodním paprskem. Čistota hliníkového i niklového prášku byla výrobcem deklarována min. 99%. Velikost práškových částic vstupních prášků činila  $45 \pm 20 \mu\text{m}$  u hliníku a  $53 \pm 15 \mu\text{m}$  u niklu. Morfologie vstupní práškové směsi je uvedena na obrázku 18.



Obr. 18 Morfologie vstupní práškové směsi. Světlé částice=Ni, tmavé částice=Al

#### 5.4 Postup experimentu

Pro mlecí proces byl zvolen kulový planetový mlýn Fritsch Pulverisette 5 s možností regulace rychlosti otáčení. Množství prášku hliníku a niklu bylo určeno v atomárním poměru 1:1, což zajistilo optimální poměr prášků pro vznik intermetalika NiAl. Tento poměr byl zvolen kvůli vyššímu reakčnímu teplu intermetalika NiAl oproti  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Celkové množství práškové směsi bylo stanoveno na 50 g s ohledem na rozměry mlecí misky a dostatečnou kapacitu materiálu pro odběr vzorků. Při atomárním poměru prášků 1:1 tak výsledná navážka prášků činila 15,75 g Al a 34,25 g Ni. Hmotnostní poměr mlecích kuliček ku prášku (BPR) byl stanoven 7:1, hmotnost mlecích kuliček tedy činila 350 g. Pro mlecí proces byly zvoleny kuličky z korozivzdorné oceli o průměru 15 mm s celkovou hmotností 116,7 g a o průměru 10 mm s celkovou hmotností 233,3 g. V souladu s materiálem mlecích kuliček byla i mlecí miska z korozivzdorné oceli. Kvůli snížení rizika oxidace se manipulace s práškem odehrávala v glove boxu pod ochrannou atmosférou argonu. Obsah kyslíku v atmosféře glove boxu byl monitorován pomocí oxymetru, přičemž koncentrace kyslíku nesměla přesáhnout 5 %. Pro zamezení oxidace probíhalo i mletí v ochranné atmosféře, v tomto případě byl použit dusík.

Byl proveden mlecí experiment, sestávající ze dvou mlecích sekvencí. Pro první mlecí sekvenci byly nastaveny měkké podmínky mletí s nízkými otáčkami mlýnu a krátkou dobou mletí. Navazující druhá sekvence byla upravena pro intenzivní mletí s vyššími otáčkami mlýnu a delší dobou mletí. Pro druhou mlecí sekvenci byl použit prášek z první sekvence, nejedná se tedy o nově naváženou směs výchozích prášků, ale o práškovou směs již namletou z první sekvence. Po každém mlecím intervalu následovala pauza na vychladnutí prášku.



Odběr vzorků byl proveden po daném mlecím intervalu a vychladnutí prášku, vzorky byly chronologicky označeny 1A až 9A, 1B až 9B a 1C. Celkem bylo odebráno a následně vyhodnoceno 18 vzorků o hmotnosti přibližně 1 až 2 gramy.

### 5.5 Parametry 1. mlecí sekvence

Parametry byly voleny pro měkké podmínky mletí, rychlost otáčení mlýnu byla nastavena na 100 ot./min. Po každém mletí byla mlecí nádoba ponechána při pokojové teplotě pro zajistění vychladnutí prášku, po vychladnutí byl odebrán vzorek. Přehled odebraných vzorků s časy mletí a chládnutí je uveden v tabulce 3.

### 5.6 Parametry 2. mlecí sekvence

Parametry byly voleny pro agresivnější podmínky mletí, rychlost otáčení mlýnu byla nastavena na 200 ot./min. Po každém mletí byla mlecí nádoba ponechána při pokojové teplotě pro zajistění vychladnutí prášku, po vychladnutí byl odebrán vzorek. Přehled odebraných vzorků s časy mletí a chládnutí je uveden v tabulce 4.

Označení vzorku	Mlecí perioda (min)	Celková doba mletí (min)	Doba chládnutí po každé mlecí periodě (min)
1A	10	10	5
2A	10	20	5
3A	10	30	5
4A	10	40	5
5A	10	50	5
6A	10	60	5
7A	10	70	5
8A	10	80	5
9A	10	90	5
1B	10	100	5
2B	10	110	5
3B	10	120	5

*Tab. 3 Parametry 1. mlecí sekvence*

Označení vzorku	Mlecí perioda (min)	Celková doba mletí (min)	Doba chládnutí po každé mlecí periodě (min)
5B	20	20	5
6B	20	40	5
7B	20	60	5
8B	30	90	10
9B	30	120	10
1C	60	180	15

*Tab. 4 Parametry 2. mlecí sekvence*

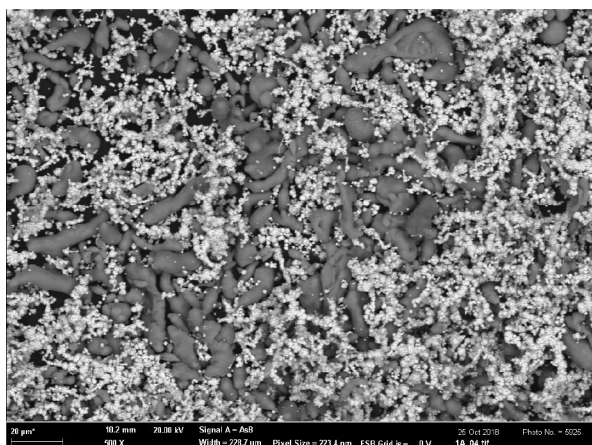
## 5.7 Metody vyhodnocení vzorků

V experimentální části byly vyhodnocovány následující vlastnosti práškové směsi. Chemické složení bylo zjištěno pomocí rentgenové difrakční spektrometrie (XRD) na přístroji X'Pert od společnosti Malvern Panalytical. Vyhodnocení morfologie práškové směsi a ověření lokálního chemického složení metodou energiově disperzní spektroskopie (EDS) bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Zeiss Ultra Plus. Dále byly připraveny materiálografické výbrusy práškových vzorků, na nichž byla pomocí světelného mikroskopu Olympus DSX 510 sledována mikrostruktura v neleptaném stavu. Výbrusy byly připraveny klasickým postupem přípravy materiálografických vzorků, posledním krokem bylo leštění na 1  $\mu\text{m}$ . Pro nejdéle mletý vzorek 1C byla ověřován průběh exotermické reakce pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Nad rámec experimentu byl vzorek pokusně slinován metodou SPS.

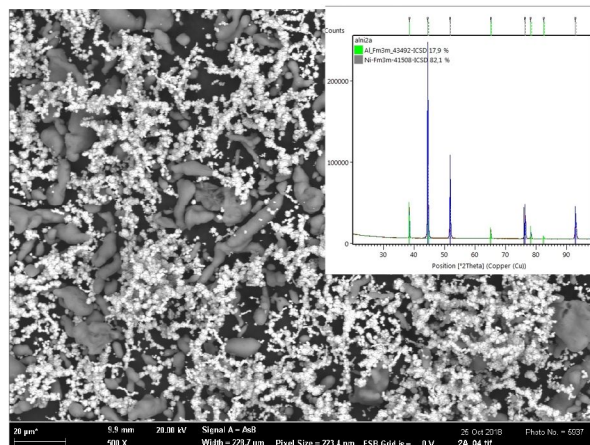
## 5.8 Vyhodnocení vzorků

### 5.8.2 1. mlecí sekvence

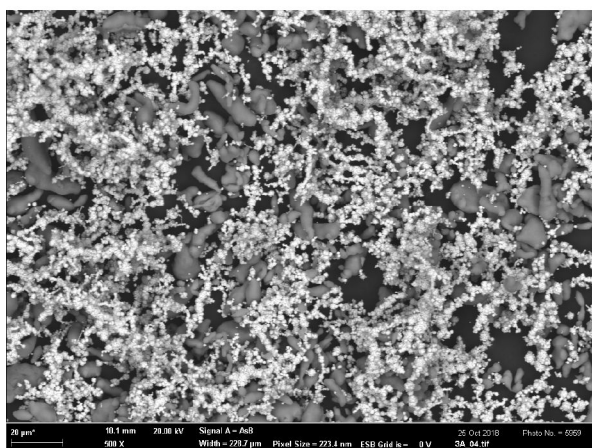
Vzhledem ke krátké době mletí a nízké rychlosti mlýnu bylo na vzorcích pozorováno pouze vzájemné promíchání výchozích prášků, zvolené parametry mletí měly jen malý vliv na změnu velikosti a tvaru částic. U vzorků 2A, 5A a 3B bylo metodou XRD zkoumáno fázové složení práškové směsi pro ověření přítomnosti intermetalické fáze NiAl. Intermetalická fáze nebyla objevena ani u jednoho ze zkoumaných vzorků, lze tedy konstatovat, že nedošlo k intermetalické reakci. Dále byla metodou XRD a EDS sledována přítomnost kyslíku či oxidických sloučenin. Při fázové analýze XRD nebyla objevena žádná oxidická fáze. Při analýze chemického složení EDS se ukázalo, že v práškové směsi se kyslík vyskytoval v množství do 1,1 hm. %, a to ve formě nevázaného kyslíku. Měkké mlecí podmínky, zvolené pro 1. sekvenci, se tedy ukázaly jako vhodné spíše pro homogenní promíchání vstupních prášků, než pro zmenšení velikosti částic a změnu morfologie. Vývoj morfologie práškové směsi je dokumentován na obrázcích 19 a 20. Vzorek 3B byl jakožto závěrečný vzorek z první sekvence mletí podroben detailnější analýze (viz kapitola 5.6.2).



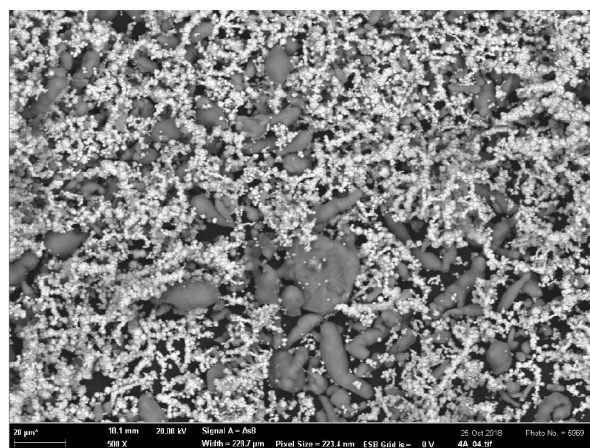
Vzorek 1A  
zv. 500x



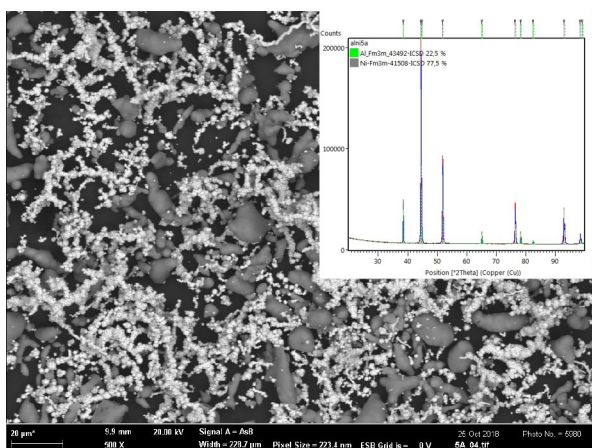
Vzorek 2A, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 500x



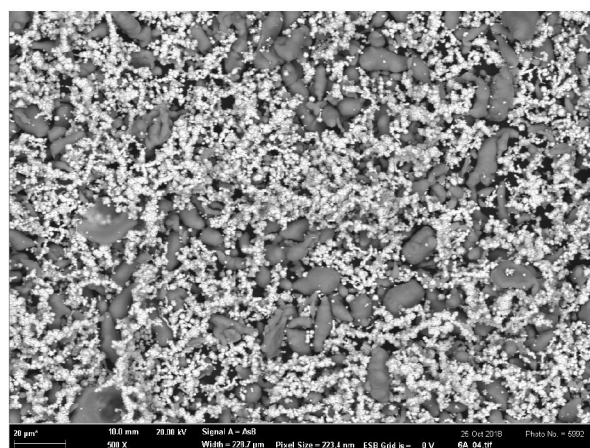
Vzorek 3A  
zv. 500x



Vzorek 4A  
zv. 500x



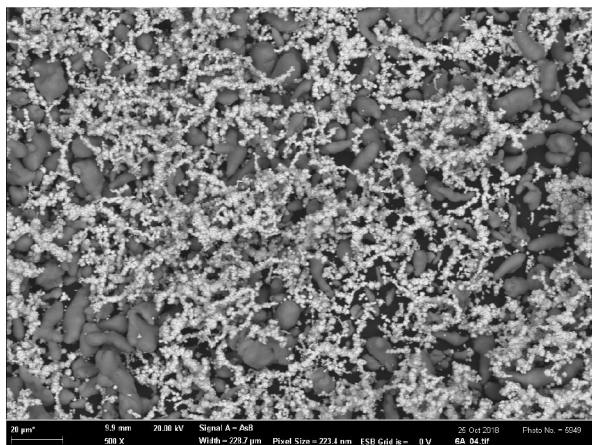
Vzorek 5A, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 500x



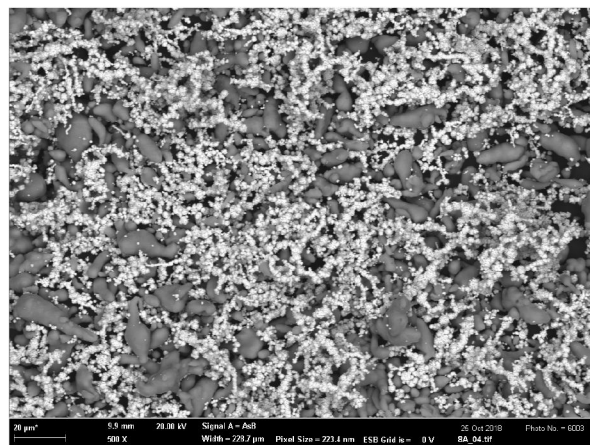
Vzorek 6A  
zv. 500x

Obr. 19 Vývoj morfologie vzorků 1A až 6A

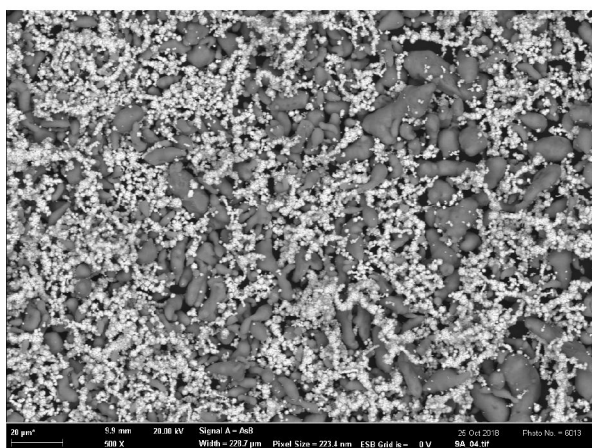




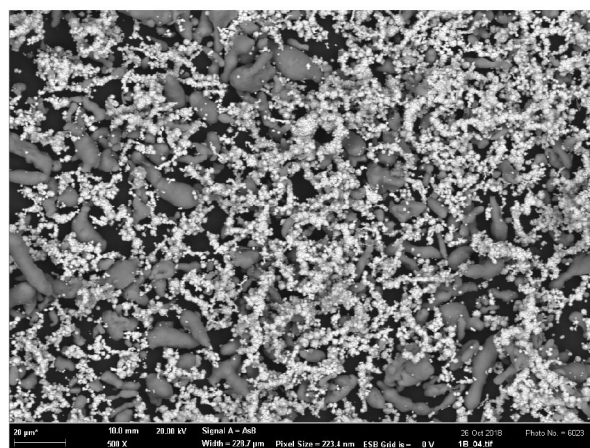
Vzorek 7A  
zv. 500x



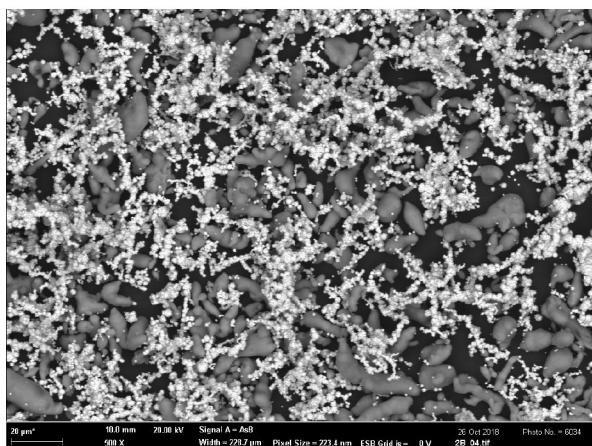
Vzorek 8A  
zv. 500x



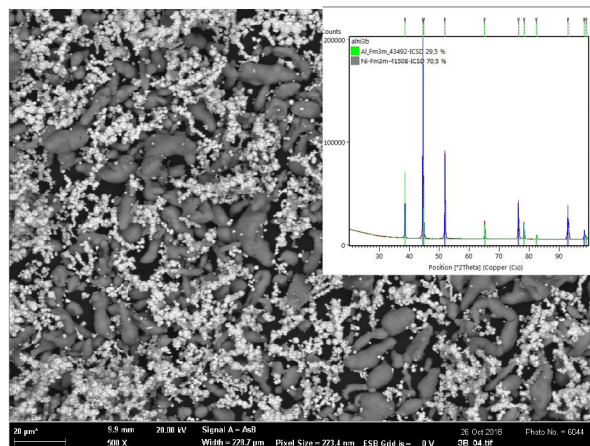
Vzorek 9A  
zv. 500x



Vzorek 1B  
zv. 500x



Vzorek 2B  
zv. 500x

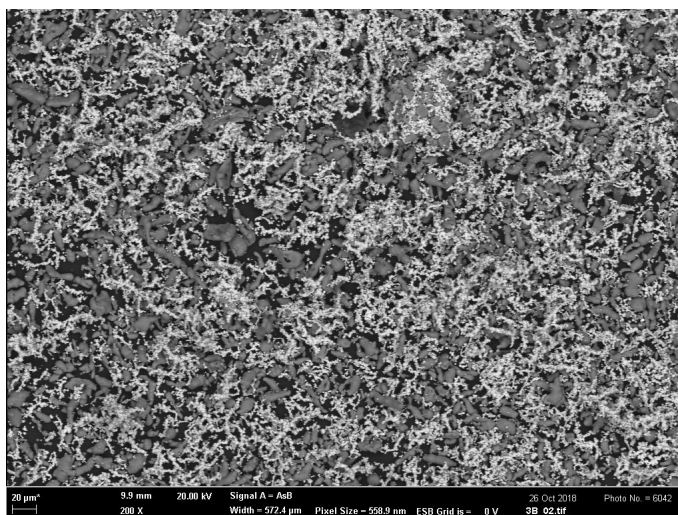


Vzorek 3B, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 500x

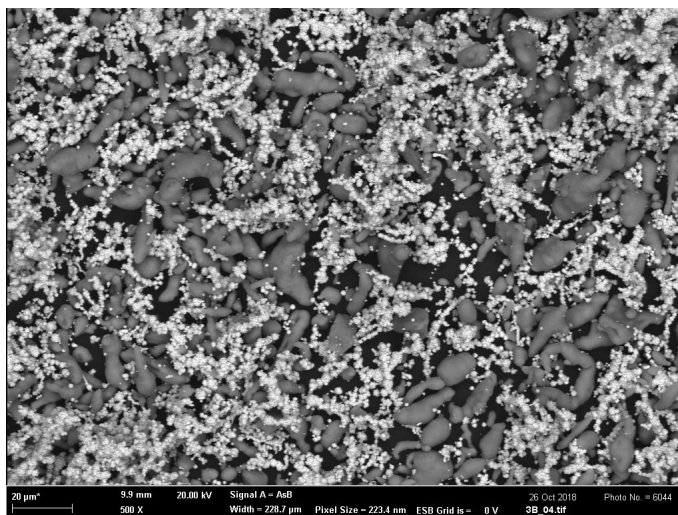
Obr. 20 Vývoj morfologie vzorků 7A až 3B

### 5.8.3 Analýza vzorku 3B

Vzorek 3B byl vystaven celkové době mletí 120 minut, složených z 12 mlecích period o délce 10 minut mletí a 5 minut chládnutí. Morfologie částic práškové směsi je vůči výchozímu prášku prakticky v nezměněném stavu, lze pozorovat lepší promíchání hliníkových a niklových částic (viz Obr. 21 až 23). Částice nevykazují známky plastické deformace po kontaktu s mlecími kuličkami. Velikost částic zůstala taktéž nezměněna. Toto bylo pozorováno i na metalografickém výbrusu, na mikrostruktuře prášku je patrné homogenní rozvrstvení přibližně stejně velkých částic vstupních elementárních kovů (viz Obr. 24). Analýza fázového složení metodou XRD potvrdila přítomnost pouze částic čistých kovů hliníku a niklu, intermetalická fáze se v prášku nevyskytovala (viz Obr. 25). Z XRD analýzy také bylo zjištěno množství daných kovových částic – prášková směs se skládala z 29,5 hm. % hliníku a 70,5 hm. % niklu. V porovnání s vypočítanou navázkou vstupních kovů, tvořenou 31,5 hm. % hliníku a 68,5 hm. % niklu, došlo jen k malé odchylce v řádu několika procent. Analýza chemického složení EDS prokázala přítomnost kyslíku v množství 1,1 hm. % (viz Obr. 26).

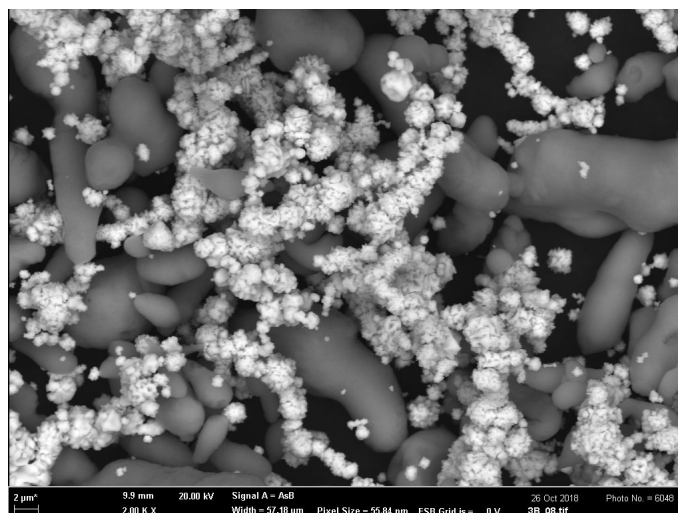


Obr. 21 Morfologie vzorku 3B, zv.200x

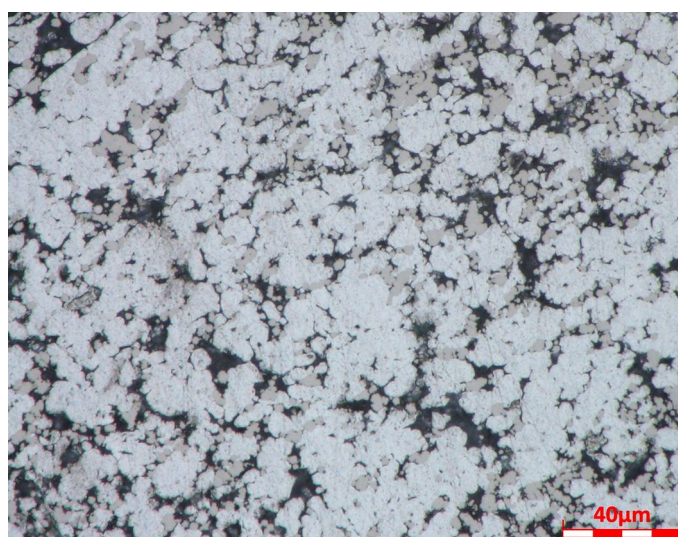


Obr. 22 Morfologie vzorku 3B, zv.500x

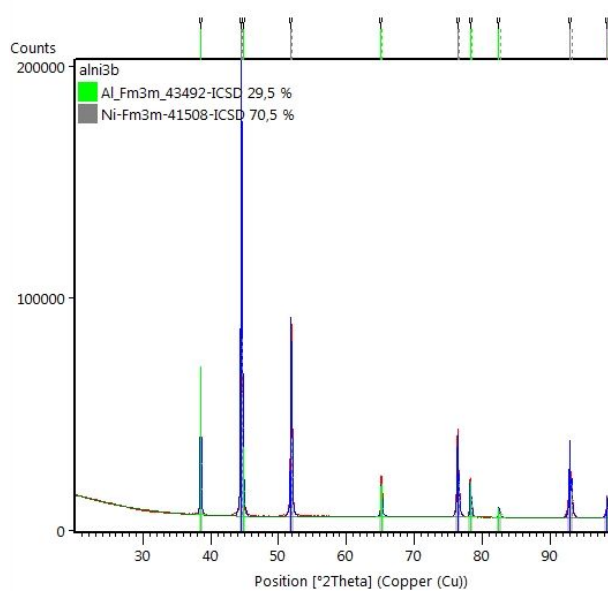




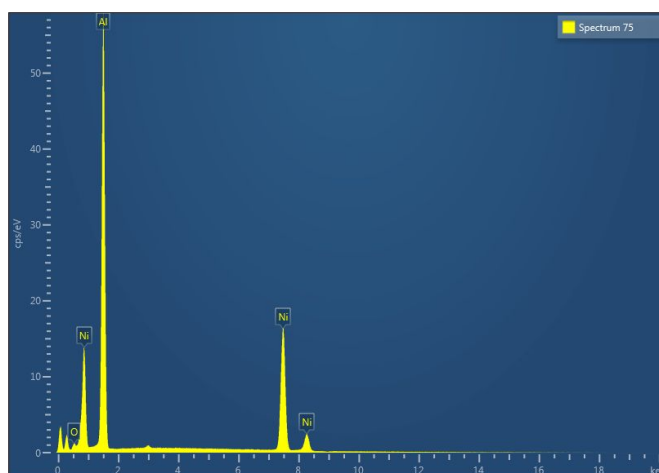
Obr. 23 Morfologie vzorku 3B, zv.2000x



Obr. 24 Mikrostruktura vzorku 3B



Obr. 25 XRD analýza chemického složení vzorku 3B



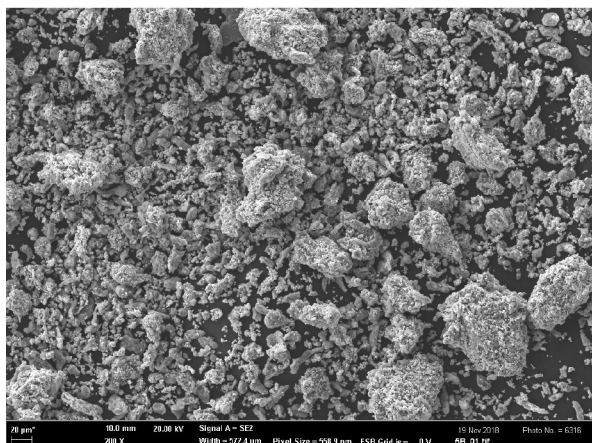
Obr. 26 EDS analýza chemického složení vzorku 3B

#### 5.8.4 2. mlecí sekvence

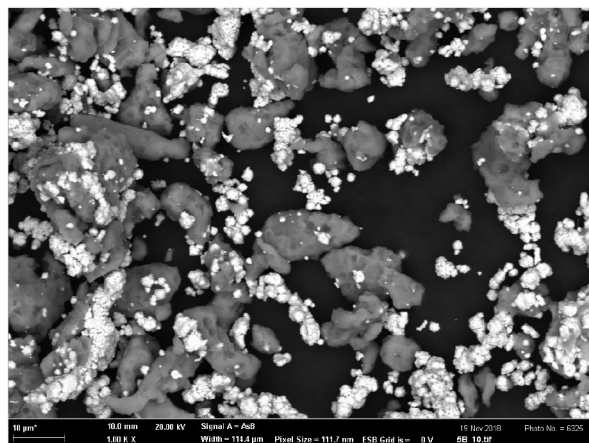
Vstupním práškem byla směs po první mlecí sekvenci, tedy ve stavu vzorku 3B – 12 desetiminutových mlecích period. 2. mlecí sekvence probíhala za intenzivnějších mlecích parametrů, rychlost otáčení mlýnu byla nastavena na dvojnásobek oproti 1. sekvenci, tedy na hodnotu 200 ot./min., a mlecí periody byly prodlouženy. Takto zvolené agresivnější podmínky mletí se již projevily na morfologii částic, u nichž je jednoznačně pozorovatelná změna jak tvaru, tak velikosti (viz Obr. 27 a 28). S narůstající dobou mletí docházelo k zmenšování velikosti částic, avšak hraničních velikostí bylo dosaženo už u vzorku 7B (60 minut mletí). Dále lze pozorovat shlukování jednotlivých práškových částic v aglomeráty, jejichž velikost vzrůstala s dobou mletí neustále. Přehled velikostí částic hliníku a niklu a vzniklých aglomerátů je uveden v tabulce 5. Pomocí metod XRD a EDS byla ověřována přítomnost intermetalické fáze NiAl a kyslíku. Intermetalikum NiAl nebylo prokázáno ani u jednoho ze zkoumaných vzorků, prášková směs se skládala čistě z kovů Al a Ni. Lze tedy konstatovat, že exotermní intermetalická reakce nenastala ani při intenzivnějším mlecím procesu, výsledná směs byla připravena v nezreagovaném, tedy požadovaném, stavu. Složení práškové směsi odpovídalo navrhovanému hmotnostnímu poměru hliníku a niklu přibližně 1:3. Přítomnost kyslíku byla potvrzena v množství do 1,5 hm. %. Vzorky 7B a 1C byly podrobeny detailnější analýze.

Číslo vzorku	Velikost částic Al (μm)	Velikost částic Ni (μm)	Velikost aglomerátů (μm)
5B	14	11	50
6B	8	7	190
7B	7	5	206
8B	7	5	520
9B	6	5	650
1C	7	5	870

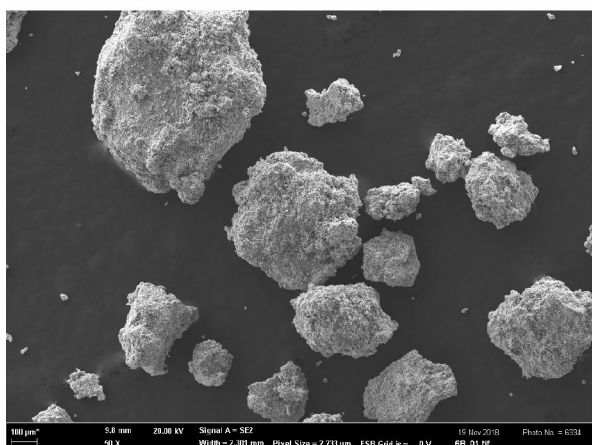
Tab. 5 Velikost částic a aglomerátů 2. mlecí sekvence



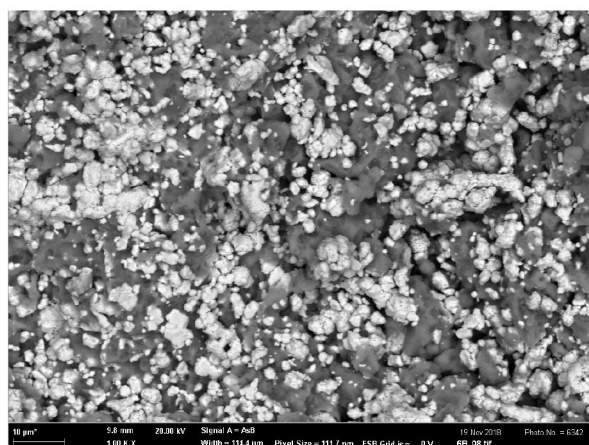
Vzorek 5B, zv.  
zv. 200x



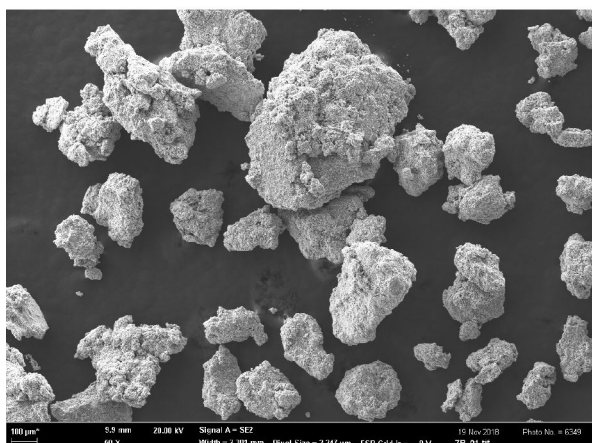
Vzorek 5B  
zv. 1000x



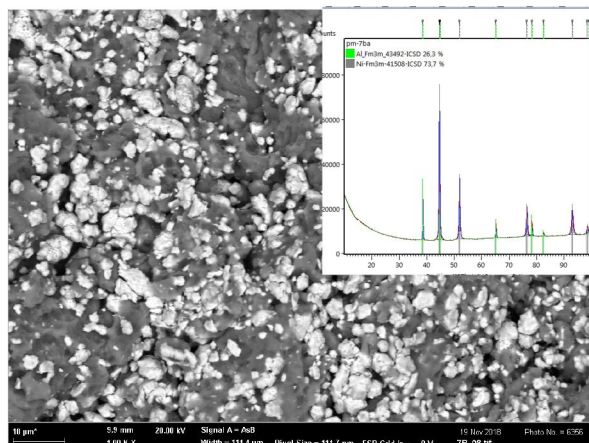
Vzorek 6B  
zv. 50x



Vzorek 6B  
zv. 1000x



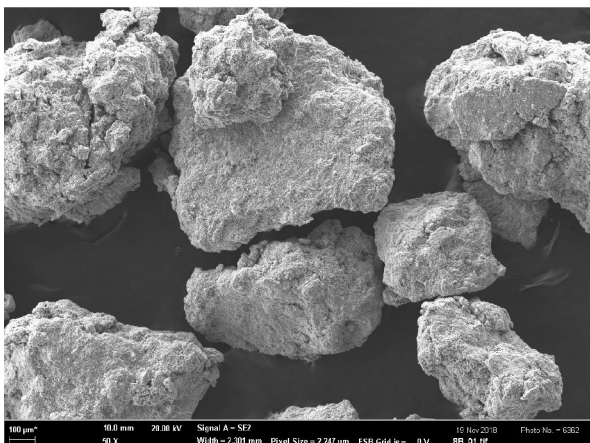
Vzorek 7B  
zv. 50x



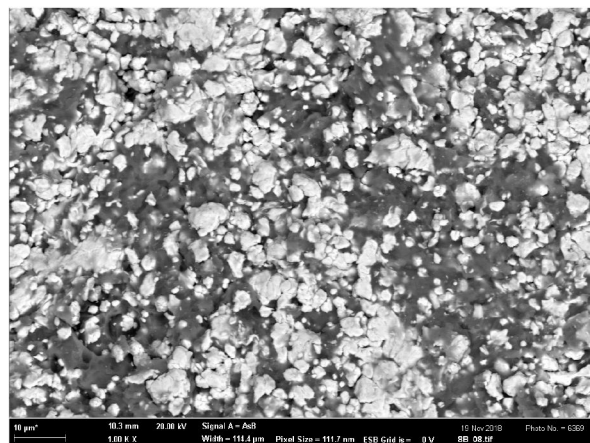
Vzorek 7B, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 1000x

Obr. 27 Vývoj morfologie vzorků 5B až 7B

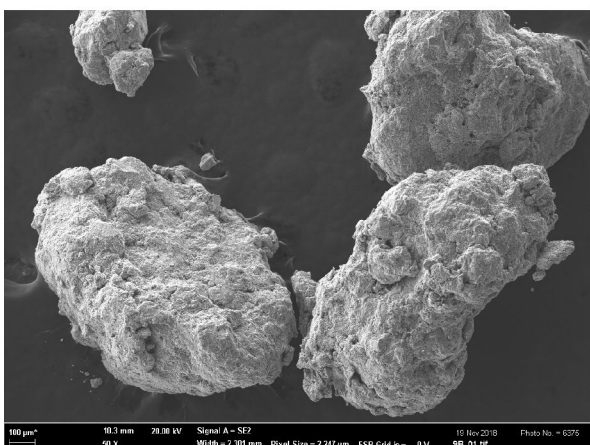




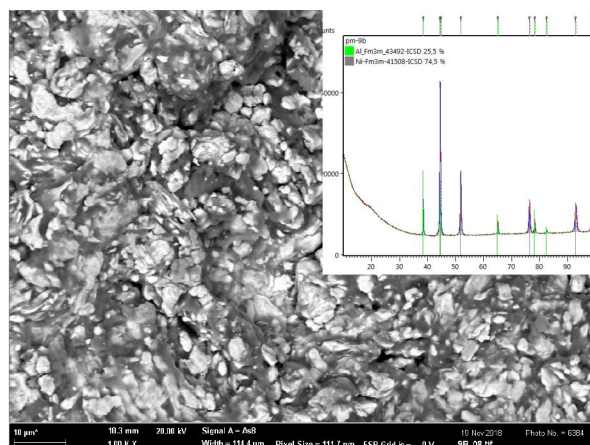
Vzorek 8B  
zv. 50x



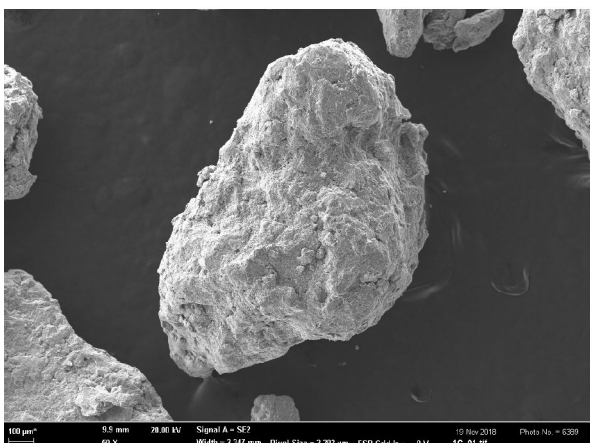
Vzorek 8B  
zv. 1000x



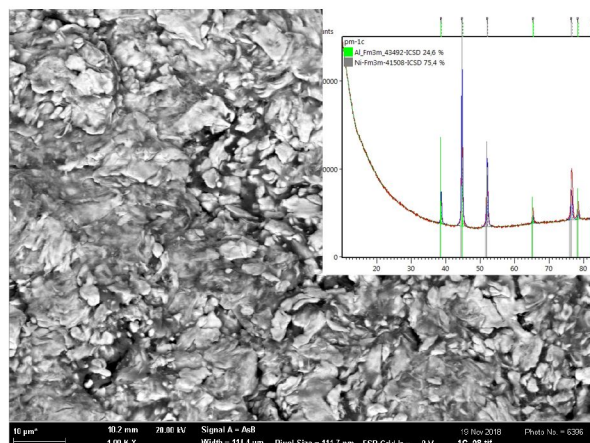
Vzorek 9B  
zv. 50x



Vzorek 9B, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 1000x



Vzorek 1C  
zv. 50x

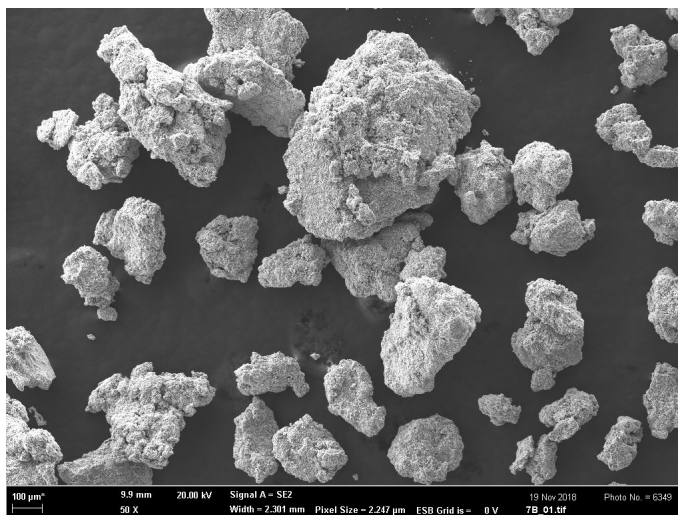


Vzorek 1C, podíl intermetalika NiAl 0 hm. %  
zv. 1000x

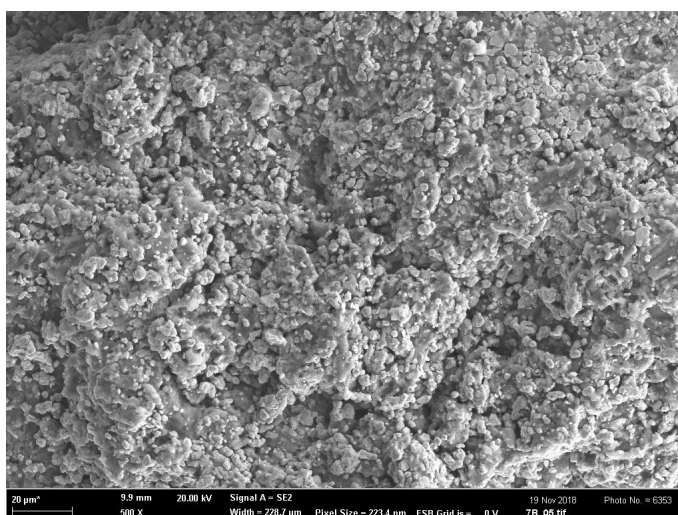
Obr. 28 Vývoj morfologie vzorků 8B až 1C

### 5.8.5 Analýza vzorku 7B

Vzorek 7B byl mletý celkem 60 minut, složených ze 3 mlecích period o 20 minutách s chlazením po dobu 5 minut. U vzorku 7B se již výrazně projevila shlukování částic do aglomerátů nepravidelného, spíše oblého, tvaru. Samostatné práškové částice se již ve směsi vyskytovaly jen ve velmi malém množství. Morfologie práškové směsi je zobrazena na obrázcích 29 až 31. Vznik aglomerátů byl potvrzen také na metalografickém výbrusu (viz Obr. 32). Z detailu mikrostruktury výbrusu lze pozorovat počátek plastické deformace částic v určitém směru v rámci aglomerátů (viz Obr. 33). Podle XRD analýzy se ve vzorku stále nevyskytovala intermetalická fáze NiAl, složení práškové směsi odpovídalo 26,3 hm. % hliníku a 73,7 hm. % niklu (viz. Obr. 34). Analýza chemického složení EDS objevila přítomnost 1,41 hm. % kyslíku (viz. Obr. 35).

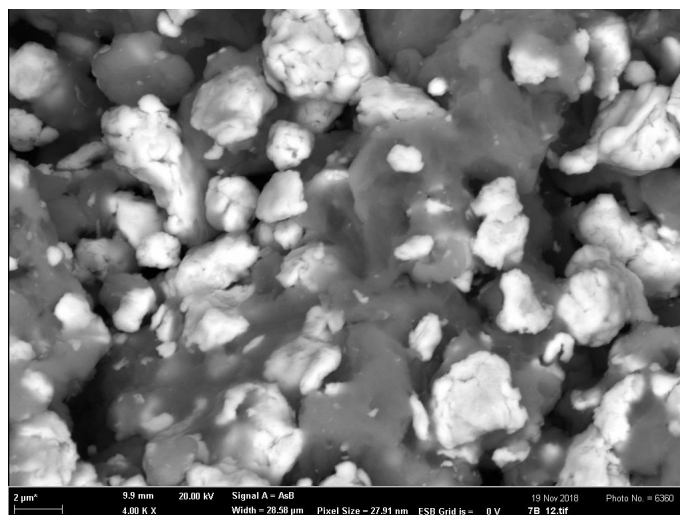


*Obr. 29 Morfologie vzorku 7B, zv. 50x*

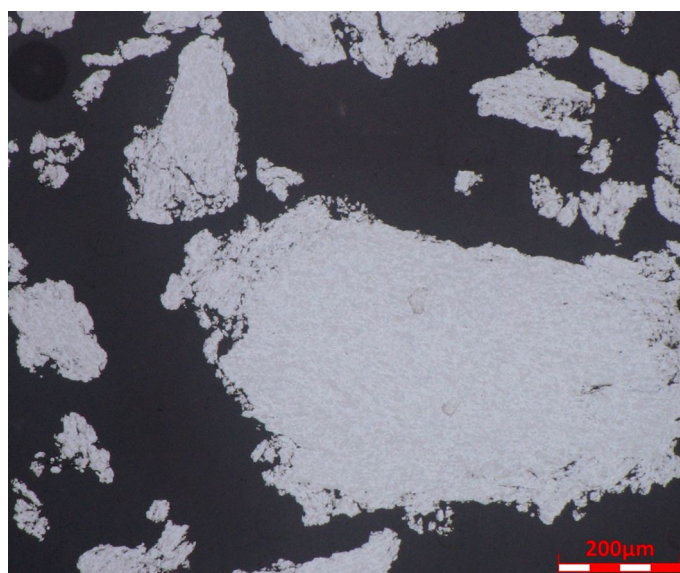


*Obr. 30 Morfologie vzorku 7B, zv. 500x*

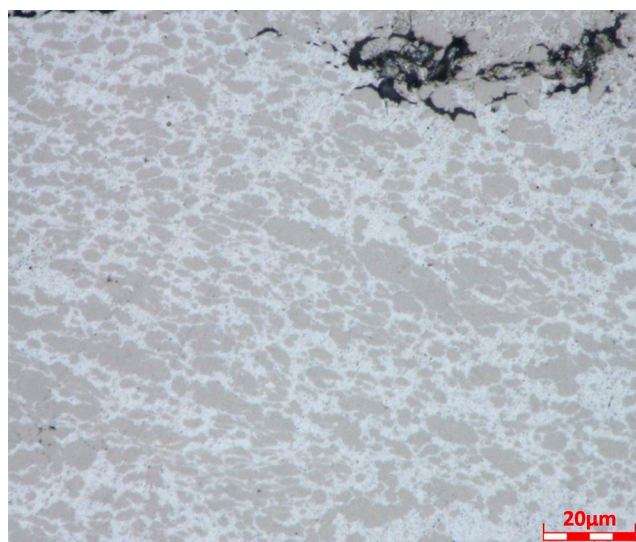




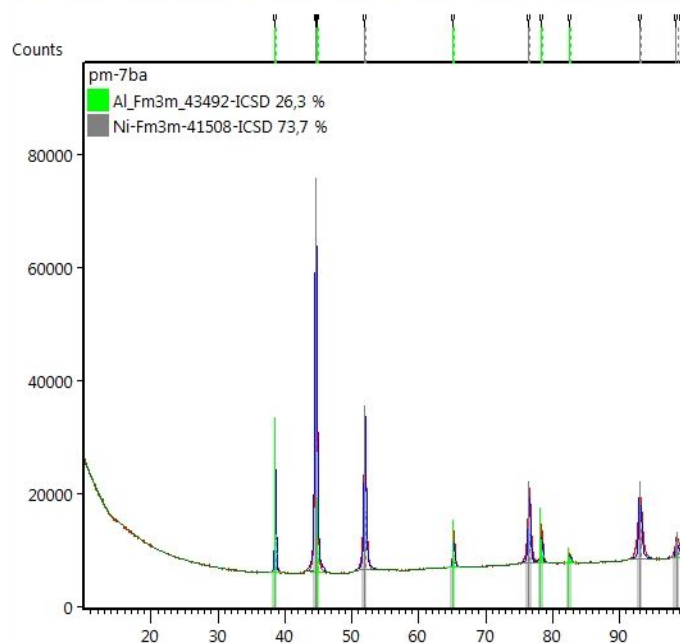
*Obr. 31 Morfologie vzorku 7B, zv. 4000x*



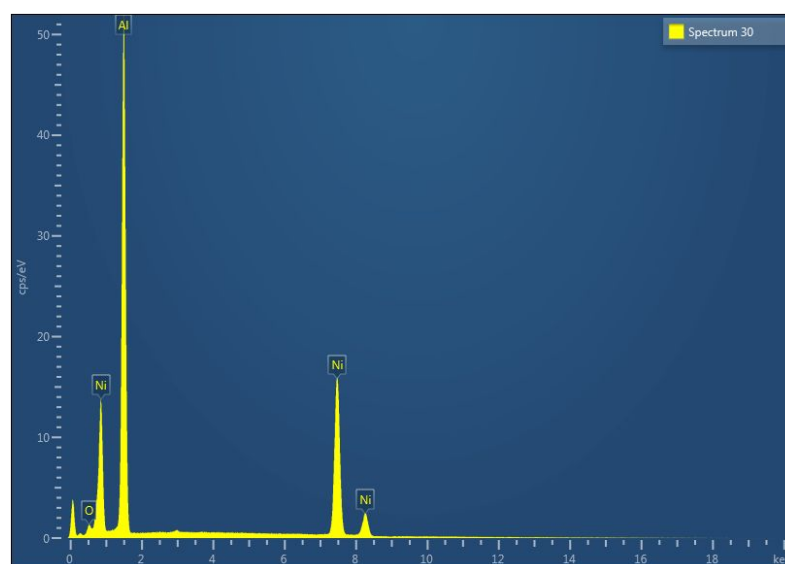
*Obr. 32 Aglomeráty prášku ve vzorku 7B*



*Obr. 33 Částečně usměrněné částice ve vzorku 7B*



Obr. 34 XRD analýza chemického složení vzorku 7B

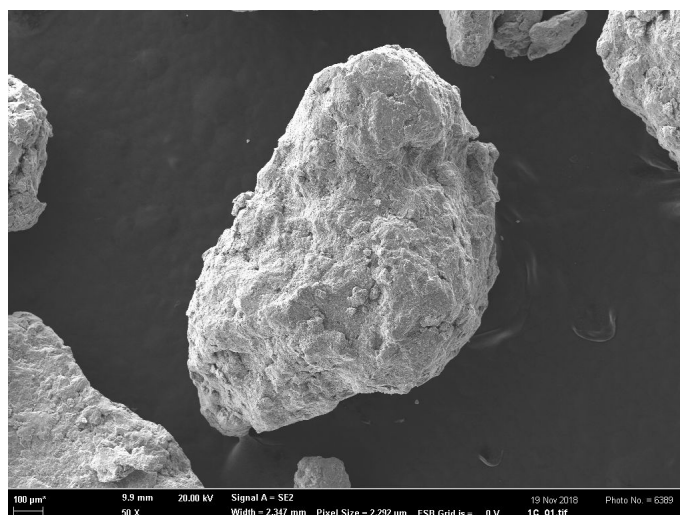


Obr. 35 EDS analýza chemického složení vzorku 7B

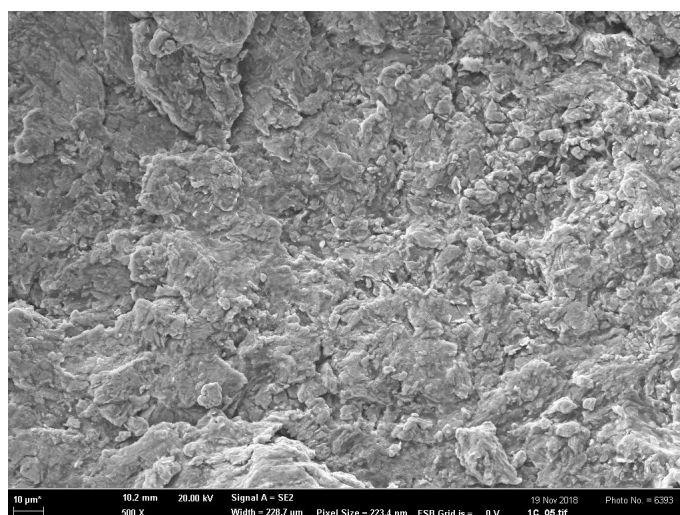
### 5.8.6 Analýza vzorku 1C

Vzorek 1C reprezentoval finální směs s celkovou dobu mletí 180 minut. Částice prášku již byly zcela soustředěny v aglomeráty, samostatné částice niklu či hliníku se ve směsi nevyskytovaly. Tvar aglomerátů se oproti vzorku 7B více zaoblil a není tak nepravidelný, tvar samotných částic vykazuje známky plastické deformace, jak je patrné z morfologie částic (viz Obr. 36 až 38). Došlo k nárůstu velikosti aglomerátů. Na metalografickém výbrusu lze pozorovat již zmíněné zaoblení aglomerátů, tak částice uvnitř aglomerátu uspořádané v určitém směru (viz Obr 39 a 40). V aglomerátech se objevovalo množství pórů a trhlin. I přes přítomnost aglomerátů a plastickou deformaci částic, značící vnesení značného množství energie do práškové směsi, neukázala XRD analýza přítomnost intermetalické fáze NiAl (viz. Obr. 41). Z toho lze vyvodit, že během mletí nedošlo k exotermní intermetalické reakci.

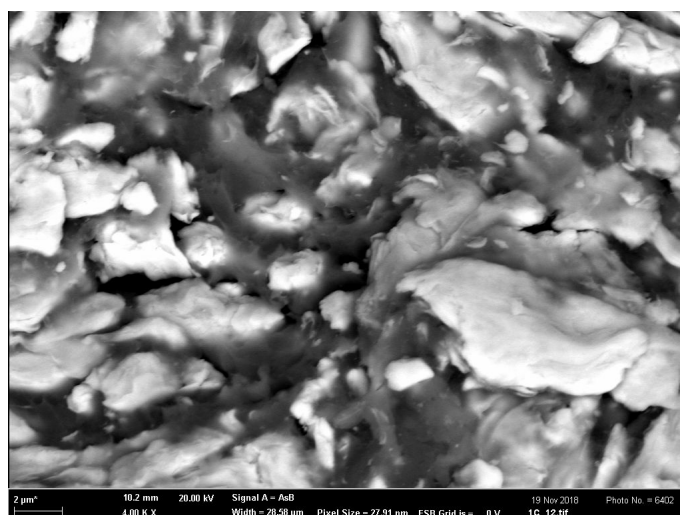
Složení finální práškové směsi činilo 26,4 hm. % hliníku a 75,4 hm. % niklu. EDS analýzou byla zjištěna přítomnost kyslíku v množství 1,38 hm. % (viz Obr. 42).



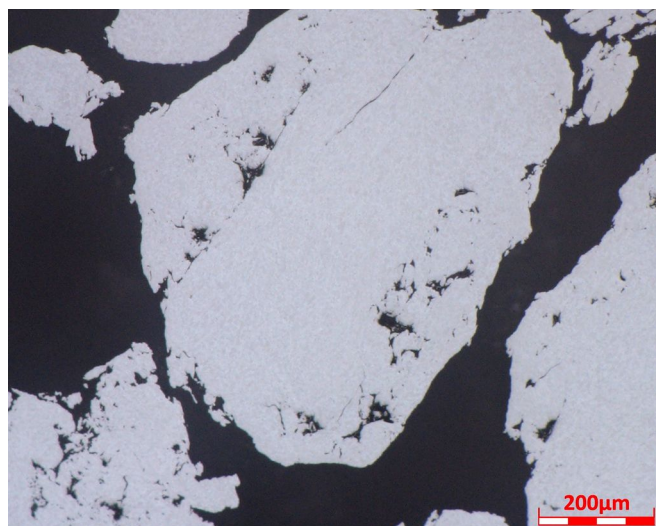
*Obr. 36 Aglomerát částic Al a Ni ve vzorku 1C, zv. 50x*



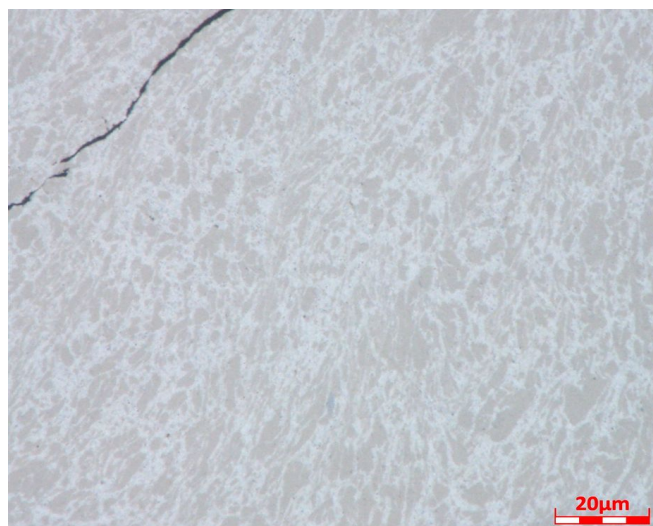
*Obr. 37 Morfologie vzorku 1C, zv. 500x*



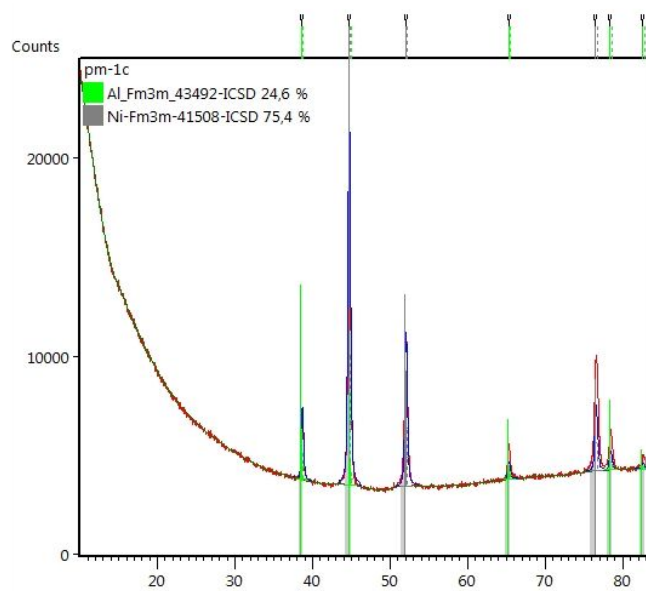
*Obr. 38 Morfologie vzorku 1C, zv. 4000x*



Obr. 39 Aglomerát částic Al a Ni ve vzorku 1C

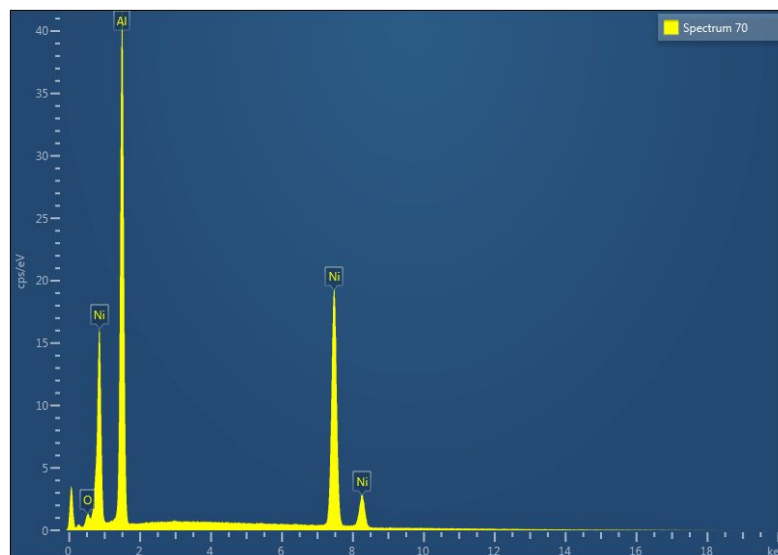


Obr. 40 Mikrostruktura vzorku 1C



Obr. 41 XRD analýza chemického složení vzorku 1C

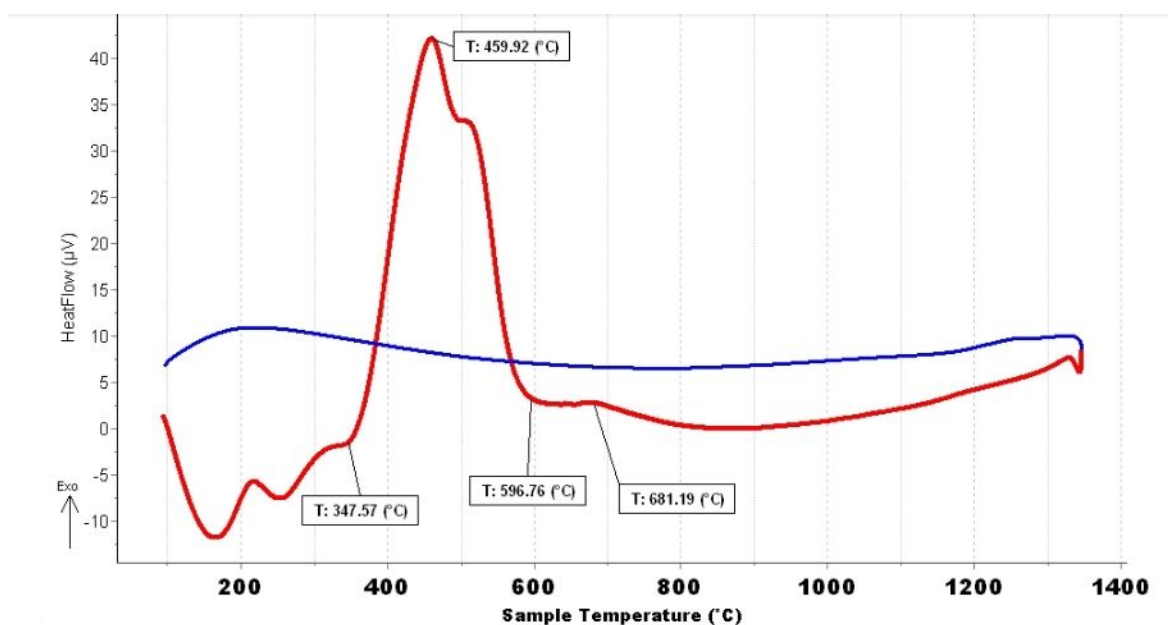




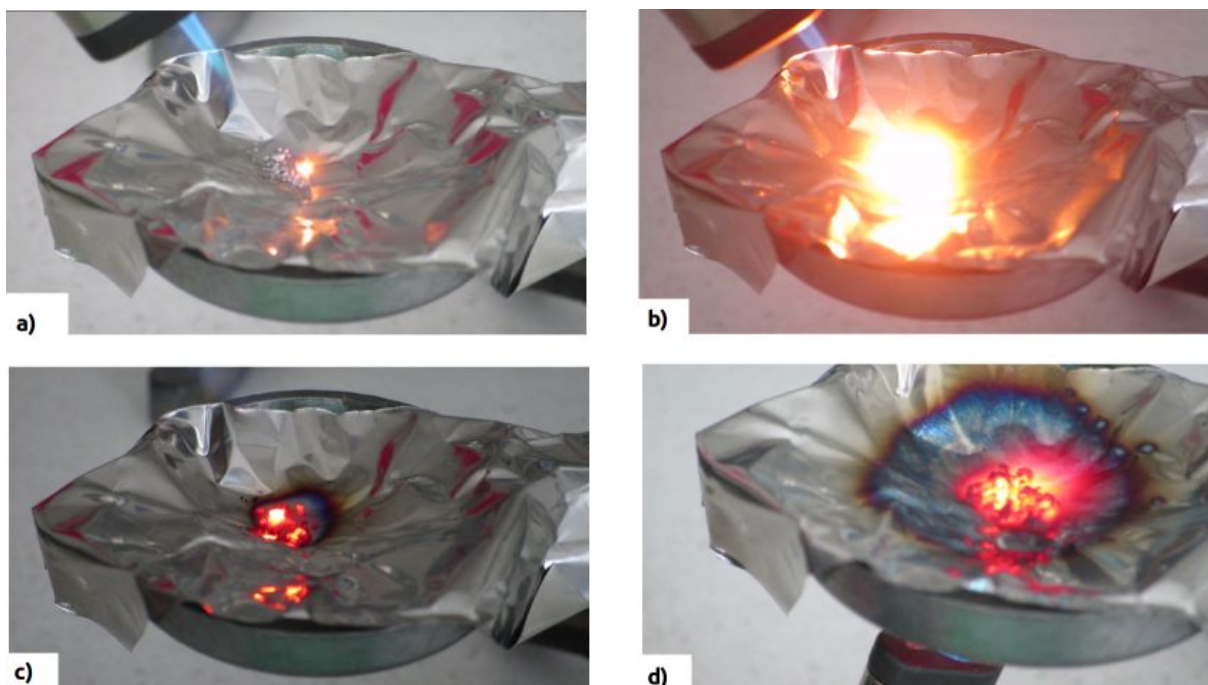
Obr. 42 EDS analýza chemického složení vzorku 1C

### 5.8.7 Ověření exotermičnosti práškové směsi

Vzorek 1C byl podroben DSC analýze pro zjištění přítomnosti exotermní intermetalické reakce a při jaké teplotě tato reakce probíhá. Ze záznamu kalorimetrického měření (viz Obr. 43) vyplývá, že při teplotě 460 °C došlo ve vzorku k exotermní reakci, to je v porovnání s teplotou tání hliníku o 200 °C nižší teplota. Promícháním vstupních prášků a zvýšení reakčního povrchu bez přítomnosti kontaminací ve formě oxidů tedy bylo dosaženo zvýšení energetického stavu výchozí práškové směsi a tím byla energie potřebná k překonání energetické bariéry intermetalické reakce úspěšně snížena. Zároveň byl proveden experiment zažehnutí vzorku 1C pomocí plynového hořáku, pro porovnání bylo totéž provedeno i se vstupní nemletou směsí prášků Ni a Al. Bylo zjištěno, že u vzorku 1C exotermní intermetalická reakce proběhla velmi rychle a ochotně, oproti tomu vstupní prášek při působení plamene nereagoval vůbec. Exotermní reakce vzorku 1C trvala přibližně 50 ms. Experiment zažehnutí je ilustrován na obrázku 44.



Obr. 43 Záznam průběhu DSC analýzy



Obr. 44 Průběh exotermní reakce. a) Vzorek 1C počátek reakce b) Vzorek 1C průběh reakce  
c) Vzorek 1C po reakci d) Vstupní směs Al+Ni bez exotermní reakce

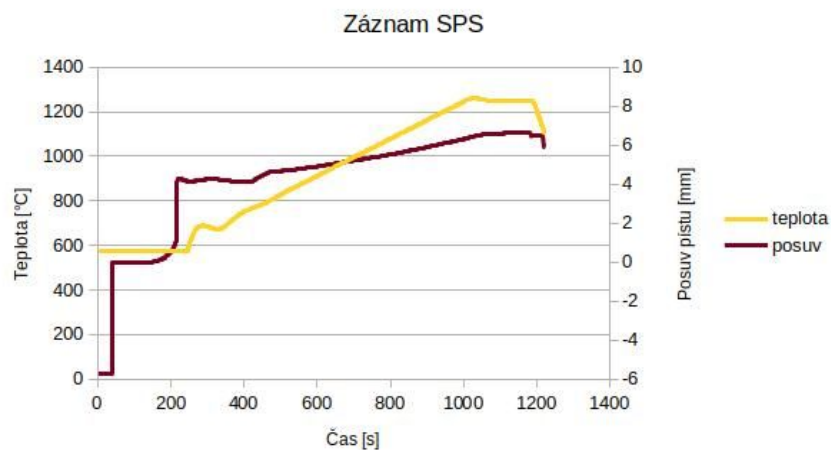
### 5.8.8 Shrnutí výsledků mlecího experimentu

Původní obava, že rychlá exotermní reakce nastane již během mletí, se nepotvrdila, a ani při dlouhodobějším vysokoenergetickém mletí nedošlo ke spuštění intermetalické reakce. Výsledná prášková směs je složena čistě z elementárních kovů. Během experimentu se nepodařilo lisováním za studena zkompaktovat práškovou směs do bulkového materiálu, který by bylo možné použít jako preformu pro možné aplikace. Z toho důvodu byl proveden dodatečný experiment zhotovení bulkového vzorku intermetalika NiAl technologií SPS.

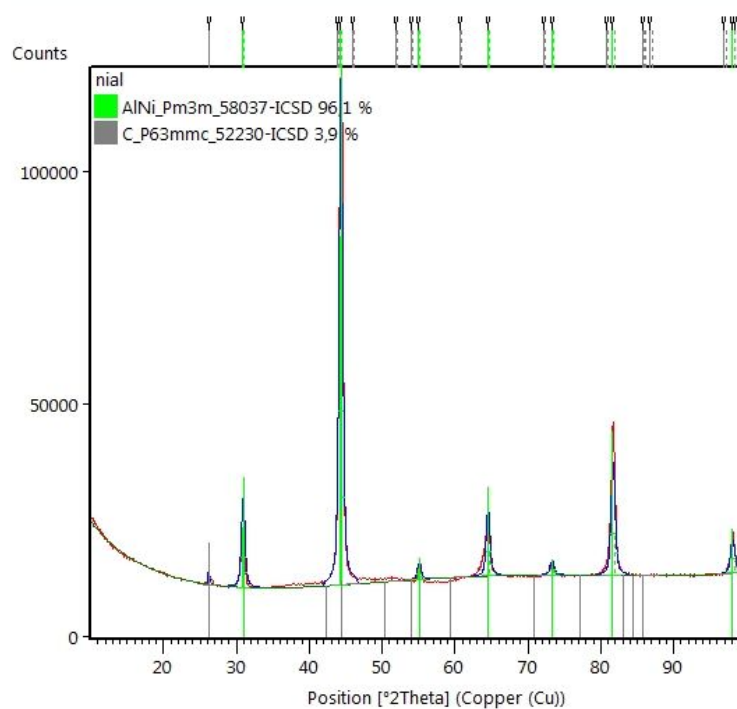
### 5.8.9 Analýza vzorku SPS

Prášková směs ve stavu odpovídajícím vzorku 1C byla slinována pomocí technologie SPS. Parametry slinování byly následující: dosažená teplota 1 250 °C, rychlost ohřevu 1 °C/s, tlak 15,8 kN, v pracovní komoře vakuum, pro vzorek byla použita grafitová forma. Průběh slinovacího procesu je na obrázku 45. Exotermní intermetalickou reakci nebylo možné detekovat, protože dle DSC analýzy reakce probíhá při 460 °C, přičemž pyrometr použitý v zařízení SPS zaznamenává teplotu až 580 °C a vyšší. Výsledný produkt slinování ve tvaru tablety byl podroben XRD analýze (viz Obr. 46), při které byla potvrzena existence intermetalické fáze, tvořící 96,1 hm. %, zbylých 3,9 hm. % byl uhlík, který pokrýval povrch vzorku. Uhlík pocházel z grafitové formy. Ze slinutého vzorku byl zhotoven metalografický výbrus, na mikrostruktuře je patrná proměnná porozita na okrajích vzorku, směrem k jádru vzorku porozita klesá a materiál je kompaktnější (viz Obr. 47).

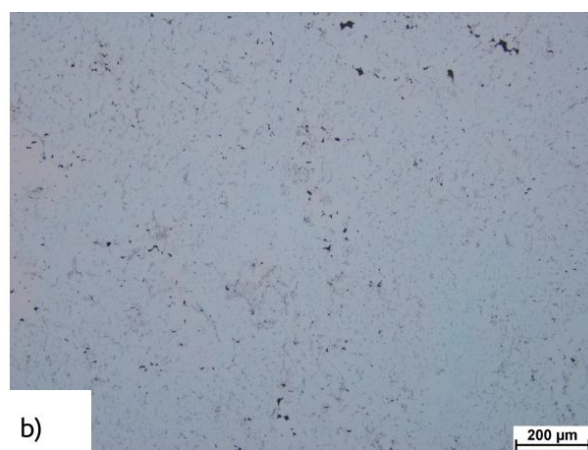
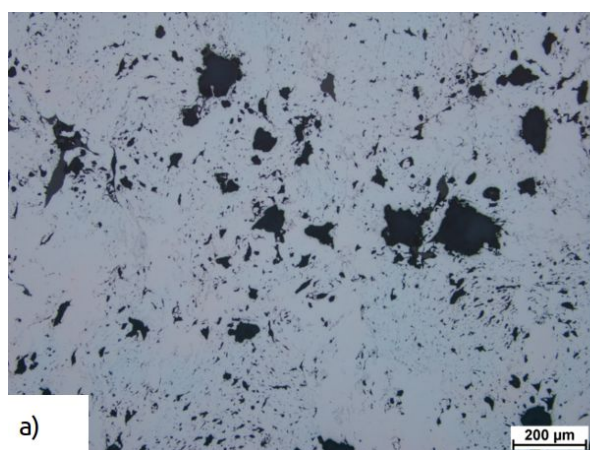




Obr. 45 Záznam slinovacího procesu SPS



Obr. 46 XRD analýza chemického složení vzorku SPS



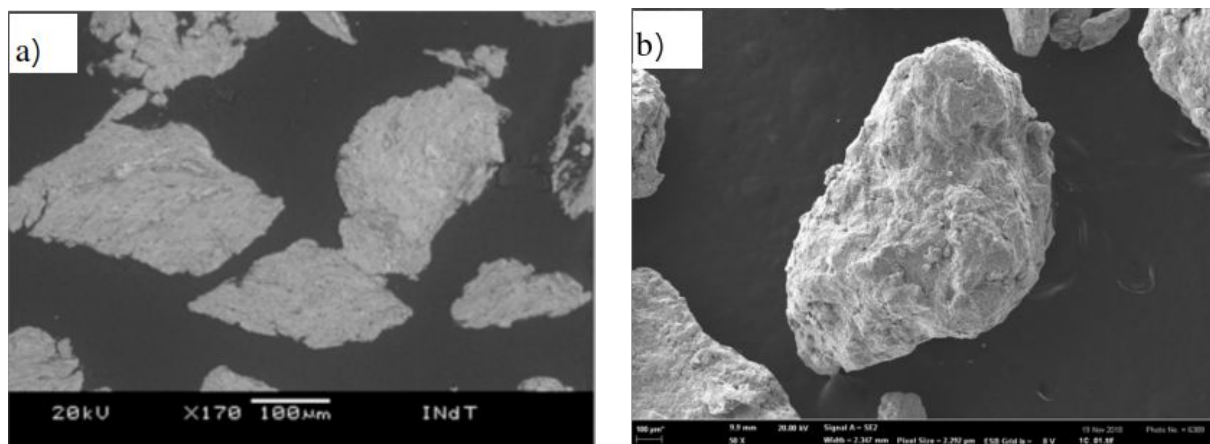
Obr. 47 Mikrostruktura vzorku SPS. a) Okraj vzorku b) Jádro vzorku

## DISKUSE

Byla provedena série mlecích experimentů, u kterých byl sledován vývoj morfologie částic a výskyt exotermní intermetalické reakce. Mlecí parametry byly stanoveny velmi opatrně, s ohledem na obavu z aktivace exotermní reakce při mlecím procesu a následného znehodnocení laboratorního vybavení a přístrojů. Z toho důvodu byla při první mlecí sekvenci nastavena nejnižší rychlost otáčení mlýnu 100 ot./min. Nicméně tyto obavy se nepotvrdily a ani při intenzivním mletí při druhé mlecí sekvenci nedošlo k exotermní reakci. Při návrhu mlecích parametrů byly v potaz brány jak doporučení zkušených pracovníků laboratoře práškové metalurgie, tak údaje z literatury.

Např. Kubaski a kol. se ve své studii zabývají tím, jak a které mlecí parametry ovlivňují syntézu intermetalika NiAl [46]. Na základě této studie bylo možné zvolit limitní hodnoty mlecích parametrů experimentu tak, aby k tvorbě intermetalické fáze nedošlo a vznikla požadovaná exotermní prášková směs. Studie např. uvádí, že velký vliv na propagaci intermetalické reakce měl poměr hmotnosti mlecích kuliček a mletého prášku (BPR). S rostoucím podílem mlecích kuliček se významně zkracovala doba mletí, než došlo k intermetalické reakci. Studie uvádí výsledky pro BPR 7:1 a 10:1, na základě toho byl pro experimentální část diplomové práce zvolen nižší poměr BPR 7:1 kvůli snížení pravděpodobnosti intermetalické reakce v průběhu mletí. V souladu s touto studií byly při experimentu použity ocelové mlecí kuličky a ocelová mlecí miska.

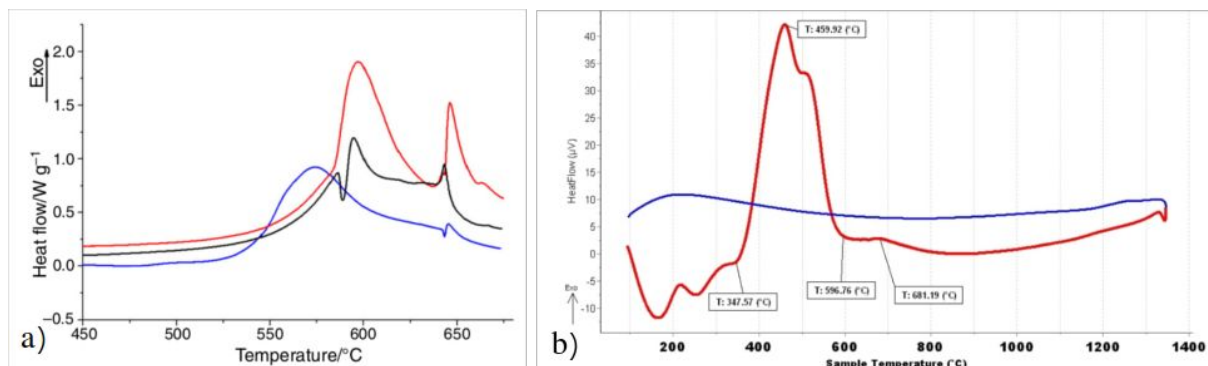
Během 2. mlecí sekvence s intenzivnějšími podmínkami mletí docházelo ke vzniku aglomerátů práškových částic. Vznik aglomerátů byl pravděpodobně způsoben studeným svařováním částic v průběhu mletí. K tomuto závěru dospěli ve své studii i Kubaski a kol., kteří při své práci také pozorovali shlukování částic v aglomeráty. Pro porovnání je na obrázku 48 uvedeno srovnání morfologie experimentálního vzorku 1C a vzorku Kubaskiho a kol. Omezení vzniku aglomerátů by pravděpodobně bylo možné při použití mlecího média, například kyseliny stearové. Mlecí médium při experimentu nebylo použito z důvodu snížení rizika kontaminace a oxidace prášku.



Obr. 48 Srovnání morfologie aglomerátů. a) Vzorek Kubaskiho a kol. [46] b) Vzorek 1C

Pomocí DSC analýzy byla zjištěna teplota exotermní intermetalické reakce za vzniku intermetalické fáze NiAl, jež činila 460 °C. To představuje významné snížení této teploty, jelikož obecně se při intermetalické reakci udává teplota tavení snáze tavitelného vstupního kovového prášku. Pro vznik fáze NiAl je to tedy teplota tavení hliníku s hodnotou 660 °C, experimentální prášková směs vyžaduje o téměř jednu třetinu nižší teplotu. Při srovnání s

dalšími studiemi lze narazit na studii Gromova a kol. [47], která se zabývá vlivem kompaktace na schopnost propagace exotermní reakce v prášcích systému Ni-Al. V této studii bylo pomocí DSC analýzy zjištěna teplota propagace intermetalické reakce za vzniku NiAl o hodnotě v rozmezí 500 až 540 °C. Prášková směs v této studii byla složena z částic hliníku a niklu o velikosti 70 až 110 nm. Při srovnání DSC křivky z této studie a DSC křivky experimentálního vzorku 1C lze vidět, že se při experimentu podařilo dosáhnout výrazně nižší teploty reakce (viz Obr. 49).



Obr. 49 Srovnání DSC křivek a) Vzorek Gromova a kol. [47] b) Vzorek 1C

Odebrané vzorky prášku vykazovaly přítomnost kyslíku, přibližně 0,5 až 1,5 hm. %. Mlecí proces i odebrání vzorků z mlecí misky probíhaly pod ochrannou atmosférou pro omezení rizika oxidace. Je možné, že přítomnost kyslíku byla způsobena až při přípravě vzorku na analýzu chemického složení EDS. Tato hypotéza však z provozních důvodů a možností přístroje pro EDS analýzu nebyla ověřena experimentem.

Finální práškovou směs se během experimentu bohužel nepodařilo zkompaktovat a vytvořit tak masivní materiál. Při pokusu o výrobu za studena lisované preformy se ukázalo, že použitý ruční lis (viz Obr. 50) pravděpodobně neumožňuje vyvinout dostatečný tlak a slisovaná peletka neměla dostatečnou soudržnost práškových částic, přičemž při manipulaci se rozpadla na menší části.



Obr. 50 Ruční lis, použitý při výrobě slisované preformy

Ruční lis byl použit kvůli podezření, že při vysokém lisovacím tlaku, např. hydraulických lisů, by vnesená mechanická energie byla tak vysoká, až by lisování mohlo spustit exotermní intermetalickou reakci. Tato myšlenka se při lisování tedy nepotvrdila a při dalším vývoji tohoto práškového materiálu by stálo za vyzkoušení lisování pomocí vyššího tlaku. Druhou možností místo zvýšení tlaku při lisování by mohla představovat aplikace pojiva do práškové směsi, např. parafín či polyvinylalkohol. Zde je třeba zmínit, že otázkou by byl vliv pojiva na zahájení a průběh exotermní reakce.

Finální prášková směs byla nad původní rámec plánovaných experimentů použita pro výrobu masivního vzorku slinováním pomocí procesu SPS. Tímto experimentem byla ověřena vhodnost práškové směsi pro výrobu intermetalických komponent. Slinovaná tableta byla tvořena čistě intermetalikem NiAl, nicméně vykazovala velkou porozitu na okrajích vzorku. Lze tedy vyvodit, že zvolené parametry slinovacího procesu nebyly ideální. Řešením by mohlo být např. prodloužení výdrže na slinovací teplotě, aby došlo k dostatečnému natavení a slnutí práškových částic nejen v jádru vzorku, ale i na okraji. Snížení porozity by pravděpodobně bylo dosažitelné i zvýšením tlaku během slinování.

Při dalším vývoji této práškové směsi by bylo možné zaměřit se na úpravu mlecího procesu s cílem dosáhnout ještě menších částic hliníku a niklu. Pro dosažení těchto cílů by se dalo využít např. koloidního mletí. Při současném nastavení mlecího procesu již nedocházelo s narůstající dobou mletí k zmenšování práškových částic, ale spíše k jejich shlukování v aglomeráty. Takto vzniklé aglomeráty možná byly také příčinou špatné slisovatelnosti prášku, pokud by prášková směs byla jemnější, částice by se mohly těsněji uspořádat.

## ZÁVĚR

V rámci experimentální části diplomové práce bylo provedeno mletí vstupních prášků hliníku a niklu z vybraného binárního systému Ni-Al. Mletí proběhlo na kulovém planetovém mlýnu za účelem snížení energie, potřebné pro aktivaci exotermní intermetalické reakce. Pro mletí byly navrženy celkem dvě mlecí sekvence, které představovaly měkké, resp. intenzivní podmínky mletí. Bylo odebráno celkem 18 vzorků, u kterých byl zkoumán vývoj morfologie částic pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, vznikla tak technologická mapa vlivu mlecích parametrů po jednotlivých krocích na morfologii prášku. Měkké mlecí podmínky se projevíly pouze v rovnoměrném promíchání vstupních prášků, kdežto intenzivnější mletí znamenalo zmenšení velikosti práškových částic a jejich shlukování v aglomeráty. Toto bylo potvrzeno i na kontrolních metalografických výbrusech.

Vybrané vzorky byly podrobeny rentgenové difrakční analýze (XRD) a energiově disperzní spektroskopii (EDS) pro ověření chemického složení a přítomnosti intermetalické fáze NiAl. Ukázalo se, že ani intenzivní mlecí podmínky nevedly k intermetalické reakci a výsledná směs tedy byla stále použitelná jako exotermní zdroj tepla. Při mlecím procesu a manipulaci s prášky byla také snaha snížit riziko oxidace práškové směsi použitím ochranné atmosféry dusíku, resp. argonu. Obsah kyslíku v práškové směsi se pohyboval od 0,5 hm. % do 1,5 hm. % a kyslík nebyl ve formě oxidů, riziko oxidace bylo tedy potlačeno na minimum.

U finální práškové směsi byla pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) zkoumána teplota exotermní intermetalické reakce. Reakce proběhla při 460 °C, což představuje snížení o přibližně 200 °C. Schopnost a ochota finální směsi k exotermní reakci byla ověřena experimentálním zapálením pomocí plynového hořáku. Exotermní reakce proběhla v celém objemu prášku. Pro srovnání byl experiment opakován s výchozí nemletou práškovou směsí, která i přes výrazně delší dobu působení plamene hořáku nezreagovala.

Získaný finální prášek se nepodařilo zkompaktovat metodou lisování za studena. Nad rámec plánovaného rozsahu experimentu byl finální prášek slinován technologií spark plasma sintering (SPS), čímž byla připravena masivní tableta intermetalické fáze NiAl. Byla tím ověřena existence exotermní intermetalické reakce a použitelnost parametrů mlecího procesu pro přípravu práškových směsí na výrobu objemových částí z intermetalika NiAl.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MACA, K. (2005). *Základy chemické termodynamiky a kinetiky. Učební texty pro studenty 2. ročníku oboru Materiálové inženýrství* [online]. 1. vydání. Brno: ÚMVI FSI VUT v Brně. [cit. 19. 5. 2019]. Dostupné z: [http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/zaklady\\_chemicke\\_termodynamiky\\_a\\_kinetiky/podklady/00-BTK-Ucebni\\_texty.pdf](http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/zaklady_chemicke_termodynamiky_a_kinetiky/podklady/00-BTK-Ucebni_texty.pdf)
- [2] BARIN, I. (1995). *Thermochemical data of pure substances*. 3. vyd. Weinheim: VCH, 2003 s. ISBN 3-527-28745-0
- [3] Naplocha, K. (2018). Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of intermetallic matrix composites. *Intermetallic Matrix Composites*, 203–220. doi:10.1016/b978-0-85709-346-2.000
- [4] NOVÁK, P. Příprava, vlastnosti a použití intermetalických sloučenin. *Chemické Listy*, 2012, roč. 106, s. 884-889
- [5] SMÍŠEK, V. a KURSA, M. Vliv směrové krystalizace na mikrostrukturu slitiny Ti-46Al-5Nb-1W. In *Metal 2005 – Symposium E, Neželezné kovy a slitiny* [online]. [cit. 4. 3. 2019]. Dostupné z: <http://konference.tanger.cz/data/metal2005/sbornik/index.html>
- [6] HOU, L., LI, B., WU, R., CUI, L., JI, P., LONG, R., ZHANG, J., LI, X., DONG, A., SUN, B. (2017). *Microstructure and mechanical properties at elevated temperature of Mg-Al-Ni alloys prepared through powder metallurgy* [online]. *Journal of Materials Science & Technology*. 33. [cit. 6. 5. 2019]. DOI: 10.1016/j.jmst.2017.02.002.
- [7] LIU, C. T., KUMAR, K. S. (1993). *Ordered intermetallic alloys, part I: Nickel and iron aluminides* [online]. *JOM*, 45(5), 38–44. [cit. 21. 4. 2019]. DOI: 10.1007/bf03223218
- [8] GLEESON, B. M., NAN, M., HAYASHI, S. (2009). *Compositional factors affecting the establishment and maintenance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on Ni–Al–Pt systems* [online]. *Journal of Materials Science - J MATER SCI*. 44. 1704-1710. [cit. 20. 4. 2019]. DOI: 10.1007/s10853-009-3251-z
- [9] PONOMAREVA, A. V., ISAEV, E. I., VEKILOV, Y. K., ABRIKOSOV, I. A. (2012). *Site preference and effect of alloying on elastic properties of ternary B<sub>2</sub> NiAl-based alloys* [online]. *Physical Review B*, 85(14). [cit. 7. 5. 2019]. DOI:10.1103/physrevb.85.144117
- [10] BABICHEVA, R., BUKREEVA, K., DMITRIEV, S., MULYUKOV, R. ZHOU, K. (2013). *Negative Stiffness Demonstrated by NiAl Nanofilms* [online]. *Computational Methods in Science and Technology*. 19. 127-135. [cit. 7. 5. 2019]. DOI: 10.12921/cmst.2013.19.02.127-135
- [11] STOLOFF N. S. (1998). *Iron aluminides: present status and future prospects* [online]. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1-2), 1–14. [cit. 9. 5. 2019]. doi:10.1016/s0921-5093(98)00909-5
- [12] BLECHA, J. *Struktura a mechanické vlastnosti slitin aluminidů železa s přísadami zirkonia, uhlíku a yttria při vysokých teplotách*. Liberec, 2010. 76 s. Diplomová práce na Strojní fakultě Technické univerzity v Liberci na katedře materiálů. Vedoucí diplomové práce Pavel Hanus
- [13] SINA, H., CORNELIUSSON, J., TURBA, K., IYENGAR, S. (2015). *A study on the formation of iron aluminide (FeAl) from elemental powders* [online]. *Journal of Alloys and Compounds*, 636, 261–269. [cit. 9. 5. 2019]. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.132

- [14] BAKER, I. (2008). *An Overview of the Mechanical Properties of FeAl* [online]. MRS Proceedings, 1128. [cit. 9. 5. 2019]. doi:10.1557/proc-1128-u02-01
- [15] DEEVI, S. C., SIKKA, V. K. (1996). *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications* [online]. Intermetallics, 4(5), 357–375. [cit. 9. 5. 2019]. doi:10.1016/0966-9795(95)00056-9
- [16] IPSE H., SEMENOVA, O., KRACHLER, R. (2002). *Intermetallic phases with  $DO_3$ -structure: a statistical-thermodynamic model* [online]. Journal of Alloys and Compounds, 338(1-2), 20–25. [cit. 9. 5. 2019]. doi:10.1016/s0925-8388(02)00177-9
- [17] FRANZÉN, S. F., KARLSSON, J.  *$\gamma$ -Titanium Aluminide Manufactured by Electron Beam Melting An Investigation of Microstructural Behavior and Related Mechanical Properties* [online]. Gothenburg, Sweden, 2010. 77 p. Diploma thesis at Department of Materials and Manufacturing Technology, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Supervisor Ulf Ackelid. [cit. 10. 5. 2019]. Dostupné z: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/127716.pdf>
- [18] DAS, K., CHOUDHURY, P., DAS, S. (2002). *The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system* [online]. Journal of Phase Equilibria. 23. [cit. 10. 5. 2019]. doi: 10.1361/105497102770331271
- [19] KANANI, M., HARTMAIER, A., JANISCH, R. (2014). *Interface properties in lamellar TiAl microstructures from density functional theory* [online]. Intermetallics, 54, 154–163. [cit. 10. 5. 2019]. doi:10.1016/j.intermet.2014.06.001
- [20] BEWLAY, B. P., NAG, S., SUZUKI, A., WEIMER, M. J. (2016). *TiAl alloys in commercial aircraft engines* [online]. Materials at High Temperatures, 33(4-5), 549–559. [cit. 10. 5. 2019]. doi:10.1080/09603409.2016.118306
- [21] Product Data Sheet Form No. 98569 (A4) R3 pro NanoFoil®. Indium Corporation, 2018 [online]. [cit. 18. 4. 2019]. Dostupné z: <https://www.indium.com/nanofoil/properties/>
- [22] YEH, C.-L. (2016). *Combustion Synthesis: Principles and Applications* [online]. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. [cit. 12. 5. 2019]. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.03
- [23] GOLDSCHMIDT, J., VAUTIN, C. (1898). *Aluminium as a heating and reducing agent* [online]. The Journal of the Society of Chemical Industry. 6(17), 543–545. [cit. 12. 5. 2019]. Dostupné z: [https://web.archive.org/web/20110715133307/http://www.pyrobin.com/files/thermit\(e\)%20journal.pdf](https://web.archive.org/web/20110715133307/http://www.pyrobin.com/files/thermit(e)%20journal.pdf)
- [24] Pure Aluminium – properties. MatWeb, Material property data [online]. [cit. 12. 5. 2019]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?bassnum=AMEAL00&ckck=1>
- [25] FISHER, S., GRUBELICH, M. (1996). *A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications* [online]. 32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit. [cit. 13. 5. 2019]. doi:10.2514/6.1996-3018
- [26] ALVES H. J., FURMAN, M., KUGELMEIER, C. L., OLIVIERA, C. R. de, BACH, V. R., LUPATINI, K. N., ARANTES, M. K. (2017). *Effect of shrimp shells milling on the molar mass of chitosan* [online]. Polímeros, 27(1), 41–47. [cit. 14. 5. 2019]. doi:10.1590/0104-1428.2354
- [27] LEICHTFRIED, G., SAUTHOFF, G., SPRIGGS, G.E. *Refractory, Hard and Intermetallic Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002. 267 p. ISBN 3-540-42961-1

- [28] AULTON, M. E., TAYLOR, K. *Aulton's Pharmaceuticals: The Design and Manufacture of Medicines fourth edition*. Elsevier Ltd, NY. 2013. 908 p. ISBN 9780702053931
- [29] SEZER, N., ATIEH, M. A., KOC, M. (2018). *A comprehensive review on synthesis, stability, thermophysical properties, and characterization of nanofluids* [online]. Powder Technology. [cit. 14. 5. 2019]. doi:10.1016/j.powtec.2018.12.016
- [30] CHEMAGAZÍN, 2011 [online]. Číslo 4 [cit. 25. 4. 2019]. ISSN 1210-7409. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHEMAGAZIN\\_XXI\\_4\\_c110.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_c110.pdf)
- [31] KUZIORA, P., WYSZYŃSKA, M., POLANSKI, M., BYSTRZYCKI, J. (2014). *Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process* [online]. International Journal of Hydrogen Energy, 39(18), 9883–9887. [cit. 14. 5. 2019]. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.009
- [32] *Water atomization* [online]. [cit. 14. 5. 2019]. Dostupné z: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder\\_preparation](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder_preparation)
- [33] CAPUS, J. M. *Metal Powders: A global survey of production, applications and markets 1996-2005*. 3. vydání. Oxford: Elsevier advanced technology. 171 stran. ISBN: 18561173712
- [34] XIONGZHI, G (2016). *Method for minimizing and inhibiting oxidation of metal powder during powder preparation through water atomization* [online]. Patent firmy POCO HOLDING CO LTD. [cit. 14. 5. 2019]. Dostupné z: <https://worldwide.espacenet.com/searchResults?DB=EPODOC&compact=false&query=CN105268981>
- [35] AYERS, M. D (1972). *Method for producing low oxide metal powders* [online]. Patent. [cit. 14. 5. 2019]. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US3646176>
- [36] HRUBOVČÁKOVÁ, M., DUDROVÁ, E., HRYHA, E., KABÁTOVÁ, M., HARVANOVÁ, J. (2013). *Parameters Controlling the Oxide Reduction during Sintering of Chromium Prealloyed Steel* [online]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013, 1–16. [cit. 14. 5. 2019]. doi:10.1155/2013/789373
- [37] SKOTNICOVÁ, K., KURSA, M. (2013). *Prášková metalurgie. Studijní opory* [online]. 1. vydání. Ostrava. [cit. 4. 5. 2019]. ISBN 978-80-248-3378-1. Dostupné z: [http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin\\_Animace/Opory/03\\_Materialov%C3%A9\\_inženýrství/06\\_Praskova\\_metalurgie/Skotnicova\\_Praskova\\_metalurgie.pdf](http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/03_Materialov%C3%A9_inženýrství/06_Praskova_metalurgie/Skotnicova_Praskova_metalurgie.pdf)
- [38] *Application of PM products* [online]. [cit. 4. 5. 2019]. Dostupné z: <http://www.metalurgiadopo.com.br/Paginas/detalhes.asp?iType=1&iPic=12>
- [39] *Fe-particles* [online]. [cit. 4. 5. 2019]. Dostupné z: <https://www.hoganas.com/en/Powder-Applications/Friction/Product-Examples>
- [40] LEE, P. W. *ASM Handbook: Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*. 1st. ed. Materials Park: ASM International, 1998, 1147 p. ISBN 978-0871703873
- [41] *Cold isostatic pressing* [online]. [cit. 5. 5. 2019]. Dostupné z: <http://www.kobelco.co.jp/english/products/ip/technology/hip.html>



- [42] SIBUM, H., GÜTHER, V., ROIDL, O., HABASHI, F., UWE WOLF, H., SIEMERS, C. (2017). *Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds* [online]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1–35. [cit. 16. 5. 2019]. doi:10.1002/14356007.a27\_095.pub2
- [43] YANG, Y. F., QIAN, M. (2015). *Spark plasma sintering and hot pressing of titanium and titanium alloys* [online]. Titanium Powder Metallurgy, 219–235. [cit. 16. 5. 2019]. doi:10.1016/b978-0-12-800054-0.00
- [44] MUNIR, Z. A., U. ANSELMINI-TAMBURINI, M. OHYANAGI. *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method* [online]. Journal of Materials Science. 2006, 41(3), 763–777. [cit. 16. 5. 2019]. doi: 10.1007/s10853-006-6555-2. ISSN 0022-2461
- [45] XIE, W., HE, J., ZHU, S., HOLGATE, T., WANG, S., TANG, X., TRITT, T. M. (2011). *Investigation of the sintering pressure and thermal conductivity anisotropy of melt-spun spark-plasma-sintered (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials* [online]. Journal of Materials Research, 26(15), 1791–1799. [cit. 16. 5. 2019]. doi:10.1557/jmr.2011.170
- [46] KUBASKI, E. T., CINTHO, O. M., CAPOCCHI, J. D. T. (2011). *Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying* [online]. Powder Technology, 214(1), 77–82. [cit. 23. 5. 2019] doi:10.1016/j.powtec.2011.07.038
- [47] Gromov, D., Sherchenkov, A., Lebedev, E., Babich, A., Nemtseva, S., Shaman, Y., Gavrilov, S. (2018). *The influence of compression conditions on the peculiarities of self-propagating exothermal reaction in Al–Ni powder reactive materials* [online]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. [cit. 23. 5. 2019] doi:10.1007/s10973-018-7416-3